

Ministério da Educação e do Desporto
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais
PPGEMM

Serragem de Couro ao Cromo como Carga para Composições Elastomérica de SBR

Carmen Luisa Reis Serrano
Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM

PORTO ALEGRE

1994

**SERRAGEM DE COURO AO CROMO COMO CARGA PARA COMPOSIÇÕES
ELASTOMÉRICAS DE SBR**

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais -
PPGEMM, como parte dos requisitos para obtenção do título de

**MESTRE EM ENGENHARIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

por
Carmen Luisa Reis Serrano
Química

1994

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR: Dr. Adão Mautone
PPGEMM-UFRGS

CO-ORIENTADOR: Bel. Edmundo Cidade da Rocha
CETEPO-SENAI

BANCA EXAMINADORA: Dr. Adão Mautone
PPGEMM-UFRGS

Bel. Edmundo Cidade da Rocha
CETEPO-SENAI

Dr. Valentim Emílio Uberti da Costa
CPG-IQ-UFRGS

Dr. Dimitrius Samios
CPG-IQ-UFRGS

Coordenador do PPGEMM
Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

AGRADECIMENTOS

- A minha família cujo incentivo foi decisivo para a conclusão deste trabalho.
- Aos professores Dr. Adão Mautone e Bel. Edmundo Cidade da Rocha pela orientação, amizade e estímulo prestado durante a realização deste trabalho.
- Aos professores e amigos do Departamento de Materiais - DEMAT pelo carinho e apoio, em especial aos professores Plínio Cabral de Mello, Altair Soria Pereira e Carlos Perez Bergmann
- As colegas e amigas Mariliz G. Soares, Márcia Shultz, Deyse Cabistani e Maria do Carmo B. Vieira pelo companheirismo amizade e apoio permanente.
- Ao Mário S. Pinheiro e ao Antônio G. V. Camargo, do Laboratório de Polímeros - LAPOL pelo apoio técnico imprescindível.
- Ao Mário A. S. Beltran pelas ilustrações, Henrique C. M. Vanzin pelo auxílio na área de informática e a todos àqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.
- A Borrachas Franca S.A. que sem o apoio não seria possível a realização deste trabalho.
- A Gaspar & Cia Ltda pelo fornecimento dos resíduos de couro ao cromo.
- A Tipler S.A. pela vulcanização dos corpos de prova.
- Ao Centro Tecnológico de Calçados do SENAI - Ildefonso Simões Lopes - pelo apoio técnico e material, indispensáveis para a realização deste trabalho.
- Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior - CAPES pela bolsa concedida.

*O que torna belo o deserto
é que ele esconde um poço
em algum lugar...*

Exupéry

ÍNDICE

Índice de figuras.....	VII
Índice de tabelas.....	X
Resumo.....	XI
abstract.....	XII
1. OBJETIVO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Introdução.....	2
2.2 Histórico.....	3
2.3 Composição Elastomérica.....	5
2.4 Resíduo Sólido de Couro.....	34
2.5 Matérias primas para solados elatoméricos.....	58
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1. Preparo da Composição elastomérica.....	60
3.2. Análises e ensaios dos produtos.....	66
3.3. Ensaio nas composições elastoméricas	66
4. RESULTADOS	
4.1 Análise e ensaio na serragem de couro ao cromo.....	85
4.2 Dos ensaios das propriedades de processamento.....	86
4.3 Das propriedades fundamentais da composição.....	89
4.4 Das propriedades de serviço.....	97
5 DISCUSSÃO	
5.1 Análise de processo.....	104
5.2 Propriedades fundamentais.....	104
5.3 Propriedades em serviço.....	105
6. CONCLUSÃO.....	111
7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES.....	112

ANEXOS

Anexo A.....	113
Anexo B.....	115
Anexo C.....	119
Anexo D.....	126

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128
---------------------------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	- Energia de Mistura x Tempo.....	18
Figura 2	- Incorporação das cargas.....	18
Figura 3	- Dispersão das cargas.....	19
Figura 4	- Molécula de tropocolágeno.....	38
Figura 5	- Posição do corpo de prova no extensômetro, no ensaio de rasgamento.....	76
Figura 6	- Posição do corpo de prova no dinamômetro, no ensaio de descolamento.....	82
Figura 7	- Resultado do ensaio de viscosidade.....	86
Figura 8	- Resultado do ensaio reométrico.....	87
Figura 9	- Resultado do ensaio de dureza	89
Figura 10	- Resultado do ensaio dureza após envelhecimento....	90
Figura 11	- Resultado do ensaio de módulo a 200 %	91

Figura 12 - Resultado do ensaio de tensão à ruptura.....	92
Figura 13 - Resultado do ensaio de alongamento.....	93
Figura 14 - Resultado do ensaio de tensão à ruptura após envelhecimento.....	94
Figura 15 - Resultado do ensaio de alongamento após en- velhecimento.....	95
Figura 16 - Resultado do ensaio de deformação permanente por compressão.....	96
Figura 17 - Resultado do ensaio de resistência ao rasgamento.....	97
Figura 18 - Resultado do ensaio massa específica.....	99
Figura 19 - Resultado do ensaio de abrasão.....	100
Figura 20 - Resultado do ensaio de abrasão, método especial - PFI.....	101
Figura 21 - Resultado do ensaio de resistência ao descolamento.....	102
Figura 22 - Resultado do ensaio de adsorção.....	103
Figura 23 - Dureza x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e suas especificações.....	107

Figura 24 - Tensão à ruptura x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e suas especificações.....	107
Figura 25 - Alongamento x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e especificações.....	108
Figura 26 - Resistência ao rasgamento x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e especificações.....	108
Figura 27 - Resistência à abrasão x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro e suas especificações.....	109
Figura 28 - Resistência à abrasão método especial-PFI x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem e especificações.....	109
Figura 29 - Resistência ao descolamento x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro e especificações.....	110
Figura 30 - Esquema do dispositivo para máquina de Mattia.....	122
Figura 31 - Abrasímetro	
Figura 32 - Elementos constitutivos de uma máquina rebaixadeira.....	125

INDICE DE TABELAS

Tabela 1	- Composição química do negro-de-fumo.....	17
Tabela 2	- Constituição de resíduos não-curtidos.....	46
Tabela 3	- Constituição de resíduos curtidos.....	46
Tabela 4	- Produção de resíduos sólidos na região do Vale dos Sinos.....	48
Tabela 5	- Referências das composições elastoméricas em função das concentrações de serragem de couro.....	64
Tabela 6	- Granulometria da serragem de couro curtido ao cromo.....	85
Tabela 7	- Tempo de Vulcanização.....	88
Tabela 8	- Resistência a flexões contínuas x composição elastomérica com 25 phr de serragem de couro.....	98
Tabela 9	- Resistência a flexões contínuas x composição elastomérica com 50 phr de serragem de couro.....	98
Tabela 10	- Relação de elastômeros.....	113
Tabela 11	- Classificação das cargas.....	113
Tabela 12	- Cargas típicas para elastômeros.....	114

RESUMO

Este trabalho objetiva uma avaliação das propriedades de uma composição elastomérica cuja formulação contém, como carga, serragem de couro curtido ao cromo. Discute, também, a possibilidade da utilização desta composição em solados para calçados.

Inicialmente, foram levantados dados sobre o desempenho reológico desta composição básica contendo diferentes concentrações da carga através de análise em reômetro e em viscosímetro Mooney. A seguir, determinou-se suas propriedades fundamentais através de ensaios de tração, dureza (antes e após envelhecimento) e deformação permanente por compressão, objetivando avaliar a influência da concentração da carga de enchimento no desempenho da composição básica.

A partir destes resultados selecionou-se as formulações mais adequadas para serem utilizadas em ensaios específicos para solados de calçados.

A análise dos resultados permitiu uma avaliação global acerca da utilização de serragem de couro ao cromo como carga de enchimento em uma composição elastomérica.

ABSTRACT

This work objectifies to evaluate the properties of SBR rubber compound whose formulation contains chrome tanned leather shaving as load. It also discusses the possibility of use of this composition in footwear soles.

Initially, some data about the reologic performance of this basic compound, containing different concentrations of load, were taken by means of Mooney viscosity and reometer analysis. Next, its fundamental properties were determined through experiments of tensile strength, hardness (before and after aging), and compression set at constant stress in order to evaluate the basic composition performance at different concentrations of stuffing load.

After these results the most adequate formulations were selected to be used in specific experiments for footwear soles.

The analysis of the results permitted a global evaluation about the use of chrome tanned leather shaving as load in a rubber compound.

1 - OBJETIVO:

O estudo da influência da adição de serragem de couro curtido ao cromo em uma dada composição elastomérica tem como objetivos gerar um novo tipo de carga bem como, contribuir para o aproveitamento deste resíduo que, devido a sua composição química intencionalmente estável, têm difícil biodegradação. Esta estabilidade, necessária para produzir um calçado resistente e durável, é indesejável do ponto de vista da poluição ambiental.

Considerada um resíduo sólido pelos curtumes esta serragem não encontra até o presente momento, referências quanto a sua utilização em grande escala nas indústrias de componentes para calçados. Por isso, estes resíduos acabam sendo incinerados ou depositados em aterros públicos.

Quanto aos aspectos econômicos relacionados a sua utilização pode-se citar:

- disponibilidade local do produto;
- baixo custo do mesmo, por ser um sub-produto que apresenta problemas de disposição.

O objetivo proposto pelo autor será verificar a possibilidade da utilização da serragem de couro ao cromo como carga para composições elastoméricas, e, até que concentração esta mistura manterá as propriedades elastoméricas básicas.

Esta nova formulação, também, será avaliada quanto a seu desempenho como solado para calçados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1. INTRODUÇÃO:

Há no mercado uma grande diversidade de produtos utilizados em composições elastoméricas, apresentados nas mais diversas formas e composições.

Uma composição elastomérica envolve a adição e mistura de diversos produtos químicos. Por este motivo um artefato a base de elastômero pode ser fabricado em níveis de qualidade diferentes, apresentando com isso custo e durabilidade diversos, independente do seu aspecto externo. O tipo e a proporção dos componentes são muito variáveis em função das propriedades do produto que se deseja obter.

A formulação básica de uma composição elastomérica contém: um ou mais polímeros, um sistema de reticulação, auxiliares de processo, agentes de proteção, pigmentos, cargas de reforço e de enchimento, etc. Os dois últimos componentes têm como objetivos, respectivamente, melhorar as características físico-mecânicas e reduzir custos.

Neste trabalho utiliza-se uma composição que contém um polímero tradicionalmente empregado pelas indústrias de solados, o copolímero de estireno-butadieno, designado comumente por SBR. À composição elastomérica básica, foi adicionado como carga um resíduo sólido originado do processo de transformação da pele em couro, conhecido pelo nome de serragem de rebaixadeira.

Sabe-se que todos os animais vivos estão em equilíbrio com os microrganismos existentes em contatos com seus corpos. Enquanto o animal permanece vivo e são, dispõe de mecanismos de proteção contra os microrganismos, como os leucócitos e os anticorpos, que estabelecem contatos com os micróbios invasores através do sangue, que os envia ao lugar afetado. Quando o animal morre, ao cessar a circulação sanguínea, este delicado equilíbrio se destrói. Os microrganismos não encontram obstáculos ao seu rápido desenvolvimento ocasionando a putrefação

da matéria orgânica. A finalidade do processo de curtimento é interromper esta ação e transformar as peles em couro, material bastante estável e imputrescível.

No Brasil, aproximadamente noventa por cento dos curtumes utiliza sais de cromo em seus processos de curtimento. Considerado um dos mais importantes agentes de curtimento, garantindo ao couro características únicas de flexibilidade e maciez, o cromo torna-se objeto de estudos que buscam uma utilização mais eficiente, minimizando os problemas causados ao meio ambiente. Apesar da discutida baixa toxidez do cromo trivalente, a destinação de resíduos industriais que o contêm é vista como nociva pela legislação ambiental. A poluição líquida e a sólida, gerada pela transformação da pele em couro, é sem dúvida alguma o maior dos problemas enfrentado pelos produtores de couro ao cromo. A responsabilidade imposta às empresas no sentido de evitar danos ao meio ambiente passa, obrigatoriamente, pela valorização econômica de seus resíduos industriais, e, entre as alternativas está a busca de utilizações para os seus resíduos sólidos.

2.2. HISTÓRICO:

A grande maioria dos materiais poliméricos empregados nos diferentes setores da atividade humana, começaram a ser usados desde há séculos e se desenvolveram em inúmeras aplicações até atingirem os dias de hoje^{16, 61} :

- Resinas naturais e gomas tem sido usados através dos anos; o asfalto era utilizado antes dos tempos bíblicos; o âmbar era conhecido pelos gregos, a goma mástique pelos romanos;
- na segunda viagem de Cristovão Colombo ao Novo Mundo, 1493-96, ele relata o uso de bolas preparadas com goma exsudada de árvores, pelos nativos do Haiti;
- em 1820, Hancock inventa a máquina precursora do atual misturador interno de borracha;

- Faraday, por combustão da borracha determinou sua fórmula bruta: $(C_5H_8)_n$.
- em 1827, Berzelius, em seu Tratado de Química, endossava a idéia então vigente de que materiais orgânicos produzidos por animais e vegetais, exigiam para sua formação a presença de uma força vital;
- em 1828, Wohler sintetizava a uréia, produto do metabolismo da proteína, a partir do cianato de amônia;
- em 1837, Hancock inventa a máquina de espalmação de solução de borracha sobre tecidos;
- em 1839, Goodyear descobre que a borracha adicionada de enxofre e alvaiade, submetida a aquecimento, produzia um produto melhor, isento de pegajosidade e com propriedades elásticas (em 21.11.1843, Hancock patenteou o processo de tratamento da borracha natural com enxofre fundido, semanas antes de Goodyear; Brockedon, inventor, amigo de Hancock, sugeriu o nome de vulcanização a esse tratamento químico);
- em 1839, Simon relata a conversão do estireno, $CH_2=CH-C_6H_5$, numa massa gelatinosa; em 1866, Berthelot deu o nome de polimerização a essa transformação;
- em 1867, é inventado o celulóide, primeiro plástico artificial, à base de nitrato de celulose plastificado com cânfora, para substituir o marfim das bolas de biliar;
- em 1920, Staudinger defende a idéia da macromolécula, propondo a estrutura de longa cadeia molecular para a borracha natural, e o poliestireno;
- na década de vinte, é sintetizada o polibutadieno, catalisada por sódio; em 1932, é produzido o Neoprene (policloropreno); em 1934, o Buna N (copolímero de acrilonitrila-butadieno); em 1937, o Buna S (copolímero estireno-butadieno, SBR; e, em 1943, o butil (copolímero isopreno-isobutileno, IIR);
- Após a segunda grande guerra mundial, os consideráveis e rápidos avanços tecnológicos no campo dos materiais poliméricos, permitiram sua penetração intensiva em todos os setores de atividades, substituindo outros materiais básicos, como madeira,

papel, tecidos, metais e vidros. Suas propriedades inusitadas, aliadas a sua fácil conformabilidade permitiu ampliar a criatividade do homem, com a elaboração de novos objetos, muitas vezes, impossíveis de serem executados, com materiais tradicionais. Outro fator importante, deste crescimento acelerado, é a variedade de tipos de polímeros existentes no mercado, sendo que não raro, tipos basicamente diferentes adaptam-se a mesma aplicação, ou como é comum, o mesmo tipo de polímeros é utilizado em inúmeras aplicações.

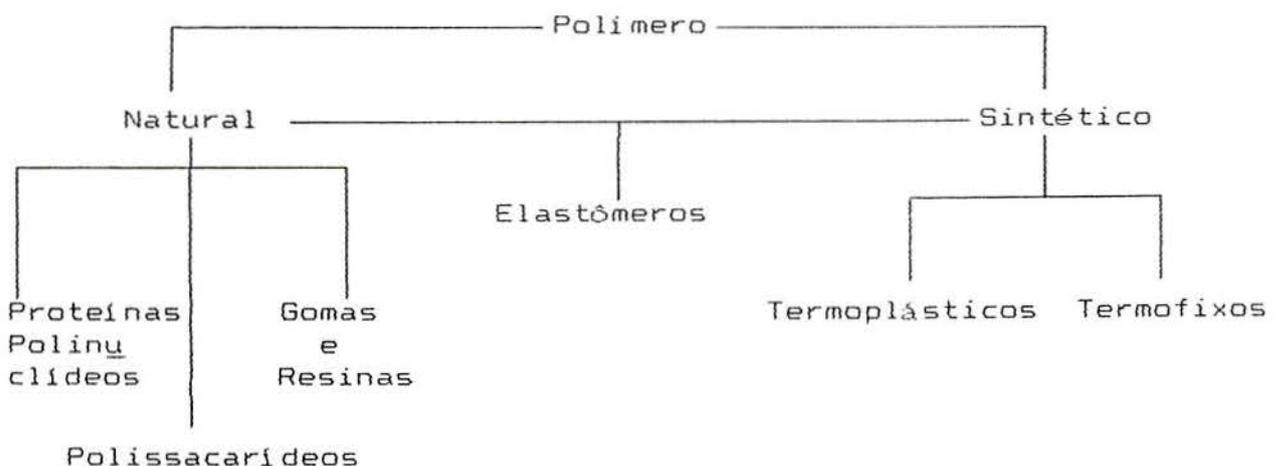
Conseqüentemente, muitas das características dos materiais poliméricos tornaram-se amplamente conhecidas facilitando, seu emprego como matéria prima nos vários ramos de aplicação industrial e artesanal.

2.3. COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA:

2.3.1. CONCEITOS:

Polímero é um material composto por unidades relativamente simples, denominadas meros, repetidas várias vezes, e unidas por ligações covalentes.

Segundo Cowie, J.M.G.²⁴, os polímeros quanto a natureza, poder ser classificados em:



Os polímeros sintéticos subdividem-se, segundo sua fusibilidade, em:

Termoplásticos:

Os materiais termoplásticos são formados por cadeias moleculares as quais, na massa plástica, podem fluir facilmente quando aquecidas, e solidificam quando resfriadas, sem rompimento significativo de suas cadeias. Os polímeros termoplásticos, portanto, podem ser reciclados e reprocessados sem dificuldade. Entre os principais representantes encontram-se: polipropileno, polietileno, poliestireno, policloreto de vinila, derivados celulósicos, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamida (nylon).

Termofixos:

Os polímeros termofixos formam ligações químicas cruzadas entre as cadeias quando aquecidos, criando com isto, uma rede tridimensional excessivamente rígida. Após estabelecida esta rede, um novo aquecimento, mesmo sob pressão, causaria o rompimento das cadeias poliméricas, degradando, e conseqüentemente, destruindo o polímero. Alguns polímeros tipicamente termofixos, são: poliéster, epoxi, silicone, poliuretano, fenol-formaldeído e uréia-formaldeído.

No processamento de polímeros termofixos, as sobras e refugos do processo, não podem ser recicladas e reprocessadas, pelo mesmo processo dos termoplásticos.

Elastômeros:

A estrutura dos elastômeros vulcanizados, sintéticos ou naturais, é intermediária entre termoplástico e termofixo. Neste tipo de estrutura, há ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, obtidas pela introdução de agentes de reticulação. Forma-se uma rede tridimensional, não muito rígida, de modo que, ao submeter-se o elastômero a um esforço, deforma-se a rede sem

haver rompimento dos pontos onde se formaram as ligações cruzadas; cessado o esforço, a rede volta a sua posição inicial; este comportamento é responsável pela principal característica do material: a elasticidade. Se a concentração do agente de reticulação introduzida for muito elevada, esta propriedade pode ser atenuada ou mesmo perdida, como ocorre na ebonite.

2.3.2. COMPONENTES EMPREGADOS EM COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS:

Um composto elastomérico tem uma formulação básica, constituída de produtos de composições e propriedades diferentes, com atuação individual específica que ao interagirem entre si na mistura formam um sistema complexo. Estes componentes serão a seguir analisados:

2.3.2.1 POLÍMERO:

Ao se formular uma composição elastomérica deve-se considerar a especificação do artigo a ser fabricado, bem como as características do processo a ser empregado. Conforme as propriedades esperadas escolhe-se um ou mais polímeros. A tabela 10 do anexo A apresenta uma relação dos elastômeros mais utilizados, classificados de acordo com suas características predominantes.

O polímero utilizado, neste trabalho, foi o copolímero BUTADIENO- ESTIRENO (SBR), que é um dos elastômeros mais empregados mundialmente. Somente no Brasil, segundo o Anuário Estatístico Mercado da Borracha, publicado pela Secretaria Especial do Meio Ambiente - SEMAM ⁷, das 247.134 toneladas de borracha sintética produzida no país em 1989, 167.657 foram de SBR.

De acordo com Bó, M.C.¹⁷, no copolímero estatístico estireno-butadieno existem aproximadamente 25 % de unidades de estireno que estão distribuídas ao acaso entre 75 % de unidades de butadieno ao longo da cadeia molecular. Há vários subtipos

diferentes, que têm nomes comerciais diversos: Buna S, Buna OP, Duradene, Petroflex, Nipol, etc.

Cerca de dois terços da produção mundial de SBR são consumidos na fabricação de pneus. A parte restante é utilizada na fabricação de uma gama muito grande de artefatos, nos quais não são, em geral, requeridos valores críticos para qualquer propriedade, porém um baixo custo é de grande importância. Entre estes artefatos destacam-se solas e saltos para a indústria de calçados, pisos, tapetes e outros itens domésticos; correias transportadoras, mangueiras, revestimentos de cilindros, pneus de bicicleta, rolhas, arruelas, gaxetas e um grande número de outros componentes industriais.

Cerca de 10 % da produção de SBR são comercializados sob forma de látex, sendo as suas principais aplicações nas indústrias de tapetes, papel e na fabricação de espumas. Uma pequena porém crescente parcela é usada em adesivos para cordonéis de pneus.

De acordo com Hoianacki, E.; Grison, E.; Mello, J.A.B.⁵¹, a maior parte da produção de SBR é por emulsão, porém uma proporção substancial é obtida pelo processo em solução que permite um controle mais rígido sobre a estrutura das moléculas.

Um sistema por emulsão típico contém água, monômeros, iniciadores e um emulsionante. A polimerização inicia no monômero solubilizado na micela de sabão da fase aquosa. A reação é iniciada por radicais gerados pela decomposição de um peróxido ou peroxidissulfato (comumente empregados são $K_2S_2O_8$, peróxido de benzoíla, azo-bis-isobutironitrila). Como a velocidade de formação dos radicais livres pelo iniciador é dependente da temperatura, as primeiras polimerizações em emulsão eram efetuadas a 50 °C ou superiores para obter razoável velocidades de polimerização. Pesquisas posteriores conduziram à descoberta de outras reações de oxi-redução capaz de gerar radicais em número suficiente para imprimir velocidade de polimerização adequada a baixas temperaturas (10 °C). A combinação de peroxidissulfato de potássio com um mercaptano tal como o dodecil mercaptano é usada na polimerização; o mercaptano, nos

trabalhos à quente, tem a dupla função de fornecer radicais livres para bloquear cadeias em crescimento, e iniciar o crescimento de outras.

Interrompido o processo, encontram-se ainda, grandes quantidades de butadieno e estireno não combinados, o látex é purgado destes monômeros residuais, por vácuo e esgotamento por vapor, que são recuperados e reciclados para novo processamento. Ao látex produzido é adicionado um agente antioxidante, pode-se fazer a extensão com óleo, até o limite de 31 %. Seguem-se as fases de coagulação, lavagem, secagem, prensagem e embalagem. A operação de coagulação objetiva a separação das partículas do elastômero, da água contendo resíduos dos produtos químicos utilizados na reação. A operação de lavagem tem a finalidade de reduzir as impurezas dos coágulos do elastômero a um mínimo. Na etapa de secagem, o teor de água é reduzido a um valor menor que 0,4 %, utilizando-se ar aquecido.

O SBR obtido em solução contém a mesma quantidade de estireno que o SBR em emulsão, mas ocorrem formações de copolímeros ao acaso e em bloco. Os polímeros em bloco tendem a ser termoplásticos e não são recomendados para pneus. Entretanto, os produtos apresentam maior distribuição de massa molar com menos ramificações de cadeia e teor mais elevado da forma cis, cor mais clara e menor concentração de constituintes estranhos do que o SBR em emulsão.

Atualmente a copolimerização em solução de butadieno e estireno tem sido efetuada só com catalisadores de lítio ou alcool-lítio. O catalisador é adicionado à mistura perfeitamente seca do monômero dissolvido em solvente adequado. As plantas de polimerização, em geral, empregam sistemas de reatores contínuos. Quando a solução polimerizada deixa o último reator, é adicionado o terminador e o estabilizador. A massa é então tratada com vapor para formar grumos de borracha, recuperar o solvente e monômeros que não reagiram, para reciclagem. A secagem da borracha é completada em bandejas ou secadores de extrusão. Caso for desejado polímero extendido a óleo, este é adicionado à massa polimerizada após adição de estabilizador e antes da operação de

tratamento com vapor. A massa molecular média é controlada durante a polimerização pela concentração de catalisador e da temperatura de reação.

2.3.2.2 - SISTEMA DE CURA:

A reticulação consiste na formação de redes moleculares por ligações químicas cruzadas que unem cadeias poliméricas independentes.

2.3.2.2.1 - *Agentes de Cura:*

Agentes de cura são aquelas substâncias que promovem as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, formando a rede tridimensional. Estas ligações cruzadas podem ser efetivadas por um ou mais átomos de enxofre, ligações carbono-carbono, radical orgânico polivalente ou íons metálicos polivalentes.

Conforme o tipo químico de polímero, utiliza-se um tipo de agente de cura. A reticulação por enxofre (vulcanização), é usada para polímeros insaturados. O enxofre pode ser empregado nas formas cristalina (rômbica) ou amorfa.

2.3.2.2.2 - *Doadores de Enxofre:*

São aceleradores contendo enxofre, que decompõem-se a determinada temperatura, liberando quantidades apreciáveis deste elemento. Quando empregados, a utilização complementar de enxofre pode ser reduzida ao mínimo.

2.3.2.2.3 - *Aceleradores:*

São substâncias que controlam o tempo de vulcanização contribuindo, além disso, para se obter determinadas propriedades nas peças vulcanizadas.

O tempo e temperatura de reticulação de uma composição dependem da quantidade e do tipo de acelerador.

Pode-se utilizar vários tipos de sistemas de aceleração:

- Um sistema simples, de um acelerador primário, com

atividade suficiente para produzir vulcanizações satisfatórias, como por exemplo, o mercaptobenzotiazol (MBT) ;

- Um sistema de dois ou mais aceleradores, um primário e outro secundário, este em menor quantidade. O efeito dos dois aceleradores é geralmente superior aos efeitos de cada um separadamente, como ocorrem com o dissulfeto de benzotiazila (MBTS) como acelerador primário e difenil guanidina (DPG) como secundário.

- Ou ainda, um sistema com aceleradores de ação retardada, do tipo sulfenamida, que apresenta grande segurança na faixa de temperatura normal de processamento, e vulcanizam rapidamente quando atingida a temperatura de vulcanização.

2.3.2.2.3 - *Ativadores:*

São substâncias capazes de aumentar a eficácia de um acelerador. Em geral, o sistema mais utilizado consiste de um óxido metálico e um ácido graxo; o óxido de zinco e o ácido esteárico são os mais empregados.

O óxido de zinco é um ativador efetivo da borracha natural (NR) e do poliisopreno sintético. Ele reage inicialmente com um ácido graxo na composição elastomérica formando um sal de zinco solúvel, que por sua vez interage com o acelerador gerando um complexo zinco-acelerador. Este complexo reage durante a vulcanização liberando o enxofre nascente o qual rapidamente vulcaniza o elastômero. Óxido de magnésio é um ativador efetivo em polietileno clorado (CM), policloropreno (CR), borracha nitrílica-cloropreno (NCR) e outros elastômeros clorados, é usado para controlar o pH durante a vulcanização e atua como receptor para o cloro o qual é liberado durante a vulcanização.

2.3.2.3 - AUXILIARES DE PROCESSO:

Os plastificantes são empregados com a finalidade de controlar a dureza e outras características afins, além de facilitarem a incorporação de cargas e o processamento em geral.

Entre os plastificantes mais empregados encontramos:

- óleos minerais - classificados em parafínicos, naftênicos

e aromáticos, de acordo com a fração preponderante;

- ésteres - que tem a propriedade de baixar a temperatura de vitrificação dos polímeros, são aconselhados em casos que o artefato deva conservar elasticidade em baixas temperaturas. Os mais utilizados são os oleatos, sebaçatos e ftalatos, principalmente o dibutil ftalato (DBP) e o dioctil ftalato (DOP);

- plastificantes poliméricos: entre os mais empregados estão as resinas cumarona e fenólicas em combinação com hexametileno-tetramina.

2.3.3. CARGA PARA ELASTÔMEROS

2.3.3.1. CONCEITO DE CARGA:

Segundo ANSI/ASTM D 1566, carga para elastômero, é definida como um material sólido, em geral, na forma finamente dividida, e que pode ser adicionado em diferentes proporções por razões técnicas ou para reduzir custos.

As estruturas das partículas da carga podem variar de formas irregulares até geométricas precisas, semelhantes a esferas, poliedros ou pequenas fibras.

Segundo Dias, V. ²², os componentes conhecidos como cargas são utilizados em composições elastoméricas com dois objetivos: reforçar ou seja, conferir características físico-mecânicas melhores e/ou reduzir custos.

Na produção de solados para calçados as cargas afetam estes dois fatores. A diferença de preço observada entre solados de calçados é, em geral, função da sua composição, que por sua vez influencia diretamente suas propriedades. Como regra geral, cargas melhoram o elastômero mas em excesso, podem atuar inversamente.

A maioria dos produtos fabricados com elastômeros contém 10-50 % de carga, e suas propriedades físicas e características de processo dependem, em grande parte, da natureza e da concentração de carga utilizada.

2.3.3.2. CLASSIFICAÇÃO DAS CARGAS

Cargas utilizadas com o objetivo preponderante de reforçar são chamadas ativas ou de reforço. Aquelas que simplesmente aumentam o volume, reduzindo o custo, são chamadas cargas inertes, diluentes ou de enchimento.

Uma carga é considerada ativa ou reforçante quando promove, na composição, o aumento da dureza e do módulo, da resistência à tração, à abrasão e ao rasgamento ou qualquer outra característica importante do produto.

As cargas inertes geralmente propiciam pequenos benefícios técnicos e acarretam prejuízos nas propriedades mecânicas dos artefatos mas em compensação permitem obter custos bem menores. O uso de concentrações elevadas de cargas inertes, tendo como único parâmetro o custo, é responsável pela má qualidade de muitos artefatos. Porém, o uso criterioso dessas cargas diluentes pode trazer benefícios técnicos e econômicos.

As cargas, de uma maneira geral, também, são classificadas de acordo com sua origem, função, composição e morfologia. Veja descrição na tabela 11 do anexo A.

2.3.3.3. A ESCOLHA DAS CARGAS:

Durante as últimas décadas, a indústria de elastômeros tem sido dependente de produtos derivados do petróleo. Elastômeros sintéticos, negro-de-fumo, óleos para processamento, e muitos aditivos químicos são produtos petroquímicos. Esta situação tem estimulado o interesse por produtos não dependentes do petróleo e que exijam menos gasto de energia para sua produção. Muitas cargas para elastômeros têm origem em fontes naturais virtualmente inesgotáveis, como as argilas, calcário, e talco. Infelizmente, o poder de reforço dos produtos minerais naturais é inferior ao negro-de-fumo, sílica precipitada e silicatos. Recentemente, novas técnicas desenvolvidas prometem diminuir

esta diferença.

Observa-se assim, que resta às cargas inertes a tarefa de diminuir os custos do produto final. Conforme Dannenberg, E. M.²⁶, a indústria de composições elastoméricas americana, em 1979, consumiu 0,55-0,64 bilhões de quilogramas de cargas diversas comparadas à 1,55 bilhões de negro-de-fumo. Das diversas cargas as mais consumidas foram: argila 54%, carbonato de cálcio 27%, sílica e silicatos 15%.

O uso de cargas inorgânicas pela indústria de elastômeros data da primeira metade do século passado. A proposta original era apenas reduzir o custo da borracha natural. Hoje, há centenas de cargas inorgânicas e orgânicas que melhoram a performance, desde não-reforçantes até altamente reforçantes, dando à composição elastomérica várias opções na escolha custo-benefício. Cargas típicas para elastômeros são listadas na tabela 12 do anexo A, onde, também, estão incluídos polímeros compatíveis e suas respectivas utilizações.

2.3.3.4. EXPRESSÃO DAS QUANTIDADES DE CARGAS UTILIZADAS:

A expressão das quantidades relativas de cargas utilizadas em relação à matriz polimérica varia. Mas, em geral, são expressas em termos de *phr* (partes em 100 de elastômero), *% em peso* (peso de carga porcentual), *% em volume* (volume de carga porcentual). A concentração ótima de carga em uma composição é geralmente determinado pelo balanceamento funcional de todas as propriedades físicas da composição em relação ao custo.

2.3.3.5 - CARACTERÍSTICAS DAS CARGAS:

Segundo Voet, A.⁹⁰, as principais características das cargas, que por interagirem com os polímeros, influenciam as propriedades de reforço das composições elastoméricas, são:

1 - *Area Superficial*:

As cargas com uma área superficial inferior a 15 m²/g tem

pouco ou nenhuma ação de reforço. Assim, são excluídos produtos como argilas e carbonato de cálcio natural. O tamanho da partícula está diretamente relacionado à área superficial por simples considerações geométricas, na ausência de porosidade. Por isso, partículas pequenas são necessárias quando deseja-se reforço e partículas maiores quando é apenas carga de enchimento.

2 - Morfologia de Agregados:

Partículas elementares de carga, podem aglutinar-se em agregados de formas irregulares. Por sua vez, esses agregados, podem formar grandes aglomerados por ação das forças atrativas do tipo van der Waals. A extensão de agregados e aglomerados têm marcada influência nas propriedades reforçantes das cargas.

3 - Porosidade:

Partículas frequentemente são porosas. Em particular a presença de microporos, de diâmetro inferiores a 0,5 nm, exclui parte da superfície da partícula da interação com as moléculas do elastômero, deste modo influenciando no reforço.

4 - Características Químicas da Superfície:

De grande importância na partícula é a presença na superfície de sítios ativos, permitindo a interação química com o elastômero. A eliminação destes sítios, por tratamento com calor, reduz a ação de reforço da carga.

2.3.3.6 - INTERAÇÃO CARGA-MATRIZ:

Voet, A.⁹⁰, afirma ainda que para uma carga ter poder de reforço, como o negro-de-fumo, é necessário a formação de ligações entre carga e matriz elastomérica, e, que a ausência de reticulações entre carga e polímero explica o fraco poder de reforço da sílica. Conclui, também, que a base do reforço, na interação - mecânica, física ou química - entre partícula e elastômero conduz à aderência.

Uma típica interação mecânica é a oclusão de moléculas de

elastômero em agregados de cargas. Aqui o efeito de reforço é hidrodinâmico, desde que as moléculas poliméricas oclusas sejam, ao menos parcialmente, protegidas da deformação pelo agregado.

Interação física (adsorção) conduz à formação de um limitado número de camadas parcialmente imobilizadas de moléculas de polímeros ao redor de partículas de carga.

Interação química conduz a uma ligação permanente entre a partícula de carga e o elastômero. Esta ligação pode ser direta, pela reação do elastômero com o sítio ativo da partícula, ou, indireta, por meio de agentes acopladores, geralmente materiais bifuncionais capaz de ligar-se a cargas e polímeros.

Outra forma de interação química é o enxerto direto de cadeias poliméricas em sítios ativos de cargas.

Conforme Mascia, L.^{5º}, as cargas inorgânicas contem invariavelmente grupos hidroxilas na superfície devido as inevitáveis reações com a umidade do meio ambiente, ou, simplesmente devido as fortes forças de adsorção resultante da alta energia superficial. Alguns polímeros tem a capacidade intrínseca de formar fortes ligações interfaciais, como as pontes de hidrogênio. As cargas inorgânicas de natureza hidrofílica facilitam o acúmulo de água na interface e assim favorecem a sua difusão através da matriz. Entretanto estas ligações são fracas ou deterioram-se com o envelhecimento em meio úmido. Por esta razão a maioria das fibras e partículas são pré-revestidas com os chamados agentes de acoplamento. Os mais utilizados são os compostos silanos e titanatos, cuja composição química permite reagir com a superfície da carga e da matriz polimérica.

Quando escolhe-se uma nova carga deve-se ter claro que o seu efeito na velocidade de vulcanização deve ser mínimo, e, não pode afetar suas características de envelhecimento.

Segundo Calvi, L.C.^{1º}, na utilização de negro-de-fumo existem duas teorias acerca do mecanismo de reforço: a primeira considera uma interação do tipo mecânica, o elastômero penetrando nos espaços formados pela ruptura dos aglomerados de negro-de-fumo, devido a sua alta taxa de cisalhamento durante a

mistura, particularmente se realizada em misturador interno. A segunda teoria, a mais recente, considera a existência de ligações químicas entre hidrogênio e oxigênio que, normalmente acompanham o negro-de-fumo (veja tabela 1 abaixo), com o elastômero, formando radicais poliméricos que se constituiriam em verdadeiros elos que enxertam o elastômero em volta das partículas da carga, aderido como se fosse uma casca conformada de duas ou mais camadas, sendo a externa de mobilidade limitada e a interna completamente imóvel.

Tabela 1. Composição química do negro-de-fumo

Concentração, %	TIPO DE NEGRO-DE-FUMO		
	Canal	HAF	MT
Carbono	96,2	98	99,4
Oxigênio	3,2	0,7-0,9	-
Hidrogênio	0,6	0,2-0,35	0,35
Enxofre	0-0,1	0,5-1,7	0,01-0,04
Cinza	0,04	0,5	0,04-0,13

O mecanismo de reforço com cargas brancas não obedece, necessariamente, aos mesmos princípios que o negro de fumo, apesar de que na superfície das partículas de sílica também exista hidrogênio e grupos hidroxilas.

De acordo com Voet, A.⁹⁰, há evidências de que a interação entre sílica e elastômero é prejudicada pela existência de agregados não dispersos na matriz elastomérica, o que faz com que haja um decaimento nas propriedades mecânicas.

2.3.3.6.1 - Mistura da Composição Elastomérica:

De acordo com Leblanc, J. L.⁵⁵, o preparo da composição elastomérica é uma operação fundamental cujo principal cuidado é incorporar e dispersar uniformemente os componentes na matriz elastomérica; esta mistura, realizada em misturador interno, é complexa e difícil de ter um entendimento claro e completo, porém, pode-se considerar que quatro ações básicas ocorrem durante todo ciclo, figura 1:

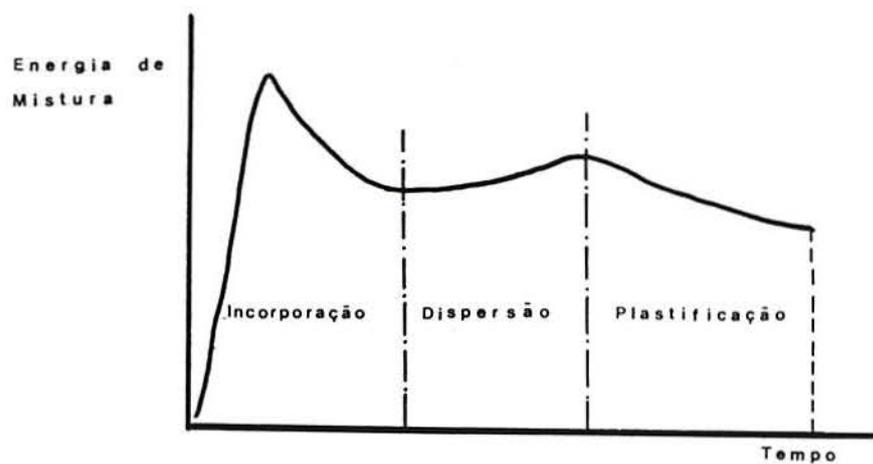


Figura 1 - Energia de mistura x Tempo

1 - A incorporação dos componentes, sólidos e líquidos, ao polímero inicia o ciclo. Esta ação objetiva o recobrimento das partículas sólidas, o qual pode ocorrer de duas maneiras:

(i) a alta deformação que ocorre no polímero aumenta a área de contato com as partículas das cargas encerrando-as em seu interior;

(ii) o polímero decompõe-se em pequenas partículas, mistura-se com as cargas aglomeradas, ocorrendo seu encerramento.

Mecanismo de incorporação

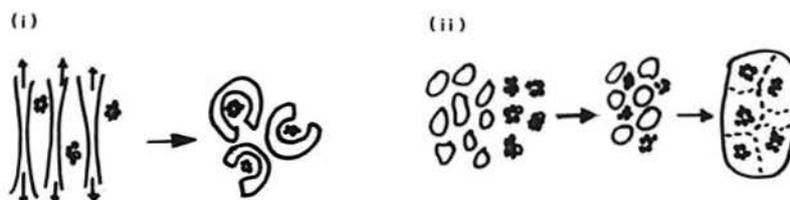


Figura 2 - Incorporação das cargas

O mecanismo (i) pode facilmente ser observado em misturador aberto, já o (ii) não é aparente, porque o fenômeno ocorre em

microescala. A incorporação envolve uma diminuição no volume específico da mistura.

2 - A dispersão resulta em um espalhamento progressivo das partículas pois envolve a redução do tamanho dos aglomerados da carga.

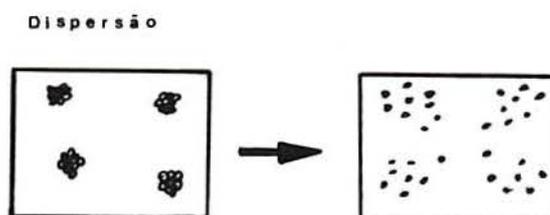


Figura 3 - Dispersão das cargas

3 - A plastificação modifica as propriedades reológicas da mistura, resultando em um decaimento na viscosidade, devido a degradação mecânico-química do polímero, modificando assim as suas propriedades viscoelásticas.

4 - A mistura envolve o movimento das partículas através do composto, sem mudança em sua forma física, a fim de aumentar a aleatoriedade da distribuição espacial e, portanto, a entropia da mistura, e tem lugar durante todo o ciclo.

2.3.4. COMPORTAMENTO DAS CARGAS:

2.3.4.1. O USO DE FIBRAS:

Segundo Goettler, L.A.; Shen, K.S.⁴², e Anthoine, G. et al.⁶, para que fibras sejam usadas como carga de reforço, devem:

- ter uma relação comprimento/diâmetro de 100 a 200;
- apresentar boa adesão carga/matriz elastomérica;
- ter boa flexibilidade para não quebrar quando a composição elastomérica for processada.

O preparo de composições utilizando-se fibras curtas incluem, em geral, as etapas de:

- a) mistura da fibra pré-tratada;
- b) a fibra deve ser orientada durante o processo;
- c) cura

Cada uma dessas etapas têm um efeito significativo na composição.

Tratamento da Fibra:

Para melhor dispersão na matriz polimérica, geralmente, as fibras são utilizadas encapsuladas em filme. Fibras de vidro e celulose podem ser pré-tratadas com látex. O resorcinol-formaldeído-vinil piridina, comumente empregado com pequenas fibras de vidro, também melhora a estabilização, pois atua como adesivo ao elastômero durante a vulcanização. Para fibras de celulose, sozinhas ou em mistura com outras fibras têxteis, utiliza-se suspensão de SBR ou látices de vinil-piridina.

Algumas outras alternativas podem ser usadas; por exemplo, a polpa de celulose pode ser dispersa diretamente no masterbatch, ou adicionado apenas no final do processamento.

Mistura:

Boa dispersão das fibras é fundamental para se obter um bom reforço. Por causa da alta viscosidade, os elastômeros são geralmente processados em misturadores de alta intensidade. Tensões elevadas de cisalhamento são produzidas durante a mistura normal. Fibras frágeis, semelhantes ao vidro e carbono, são geralmente muito difíceis de serem incorporadas sem redução drástica do comprimento.

As misturas podem ser dispersivas e distributivas. A mistura dispersiva reduz o tamanho do aglomerado, como ocorre com o negro-de-fumo; na mistura distributiva ocorre apenas a distribuição espacial sem a redução do tamanho das partículas.

O tipo de ação desejável na mistura depende das características das fibras. Para as frágeis, que têm baixo nível

de forças coesivas, é mais adequada a mistura distributiva de forma a minimizar a quebra das fibras. Por outro lado, fibras aglomeradas necessitam os dois tipos de mistura. Os misturadores do tipo aberto ou interno, comumente utilizado, podem produzir misturas altamente dispersivas e distributivas. O misturador aberto tem mais controle do grau de mistura, porém, a operação é mais lenta.

Processamento:

Todas as técnicas convencionais para processamento de elastômeros são aplicáveis para composições elastoméricas contendo fibras.

Sempre que uma composição contendo pequenas fibras é obrigada a escoar, as fibras alinham-se em uma direção preferencial, que mostra reforço superior. Orientação aleatória é obtida somente quando a cinética de escoamento é controlada cuidadosamente, para que haja um balanceamento na orientação das forças em todas as direções.

Os principais tipos de fibras utilizadas são:

2.3.4.1.1. Fibras Sintéticas:

São encontradas com diâmetros de 20 a 30 μm , exigindo-se assim comprimento de 3 a 5 mm para obter-se uma relação entre estes parâmetros em torno de 100 a 200. Na prática este comprimento é excessivo e causa emaranhados que evitam boa dispersão e orientação. Como a superfície da fibra normalmente não é reativa, a ligação geralmente é difícil. Mas algumas fibras sintéticas possuem boa resistência mecânica e não fraturam durante o processamento.

2.3.4.1.2. Fibras de Vidro:

As fibras de vidro possuem diâmetro de 8 μm e comprimento de 2 a 4 mm; a alta relação comprimento/diâmetro fragiliza a fibra causando quebras durante o processamento, o que reduz a

relação e torna o reforço menos efetivo. Assim como as fibras sintéticas, as de vidro são pouco reativas, dificultando a ligação. Entretanto, as fibras de vidro possuem alto módulo.

Comportamento similar ocorre com fibras de grafite.

2.3.4.1.3. *Fibras de Celulose:*

Durante a década de 60, fibras de celulose foram amplamente utilizadas sem o uso de ligantes entre carga e matriz. A desvantagem é que o reforço obtido é pequeno.

As fibras de celulose são paredes de células colapsadas de vegetais. O formato aproxima-se ao de uma fita; combinada com sua natureza flexível, plastificada pela absorção de água, permite a fibra ser facilmente processada sem quebrar-se, bem como oferecer uma larga superfície para ligação. Assim, a relação original de comprimento/diâmetro em torno de 100 ou mais é preservada.

Anthoine, G. et al. ⁶, estudou a utilização de fibras descontínuas de celulose como carga para elastômero, utilizando agente de acoplamento. Observaram que a presença de fibras curtas aderidas à matriz polimérica tem maior poder de reforço em sistemas elastoméricos tipo borracha natural/estireno-butadieno do que em poli (etileno-propileno-dieno) devido às insaturações. Constataram que esta carga pode ser empregada em pneumáticos, correias e tubos.

2.3.4.1.4. *Fibras de Amianto:*

Papirer, E. ⁶⁹, mostrou que crisólito moído sob condições de controle, com área reduzida de 15 m²/g à 60 m²/g, o que resulta em microfibras com dimensões de negro-de-fumo e de sílica aglomerada, produtos normalmente usados como reforço para elastômeros. As propriedades mecânicas do copolímero estireno-butadieno, SBR, reforçado com asbestos moído são similares àqueles do SBR reforçado por sílica, com área

superficial equivalente.

Goettler, L.A.; Shen, S.⁴², afirmam que no uso do amianto, como carga de reforço para elastômero, a resistência à tração aumenta com a diminuição do comprimento das fibras. O comportamento inverso indica uma deficiência na ligação, as fibras passam a ser pontos concentradores de tensões, exceto para a nitrílica. O amianto é listado como um dos materiais de maior poder carcinogênico. Desta maneira seu uso é muito restrito. A grande aplicação do amianto é em lonas para freios junto com resina fenólica reativa.

2.3.4.1.5. *Fibras de Coco:*

Arumugam, N.; Tamare Selvy, K; Venkata Rao, K.⁹, pesquisaram diferentes formulações de elastômeros com concentrações diversas de fibras de coco, como agentes de reforço.

Observaram que a interação entre o elastômero e a carga foi melhorada pela adição de agentes de ligação, no caso resorcinol-formaldeído.

Ainda que a fibra de coco possua grupos hidroxila na superfície, a sua baixa força coesiva produz baixa adesão; Isto melhora quando é feito pré-tratamento da fibra, que consiste em modificá-la pela ação de alcali aquoso à elevada temperatura. O estudo concluiu que este pré-tratamento melhora as propriedades mecânicas. Observaram, também, que as fibras de coco só atuam como reforço quando acima de 10 phr.

2.3.4.1.6. *Fibras Curtas de Seda:*

Estudos feitos em laboratório por Setua, D.K.; De, S.K.⁷⁷, mostraram que a seda pode ser utilizadas como carga de reforço para a borracha natural. A seda ao contrário das fibras naturais, como juta e algodão, não têm uma estrutura celular, e

assemelha-se a uma fibra sintética, contendo muitos grupos funcionais reativos como $-NH_2$, $-COOH$, $-NHCO$ e $-CH_2OH$ na superfície. Portanto, a sua adesão aos elastômeros pode não seguir os mesmos padrões das outras fibras naturais. Estes autores estudaram o efeito do resorcinol-hexametileno como agente de ligação da fibra à matriz polimérica, descobrindo, através da análise das curvas tensão-deformação e das propriedades físicas, antes e depois do envelhecimento, que sua presença é essencial. Também, pesquisaram a influência da sílica na ligação da fibra ao elastômero constatando que sua presença, em até 10 phr, melhora a adesão.

Concluíram que a adição de fibras de seda à borracha natural causa aumento da dureza e da resistência ao desgaste, e redução na resiliência e na alongação a ruptura; a resistência ao envelhecimento é excelente somente acima de 20 phr.

Outra pesquisa, desta vez realizada por Setua, D.K.; DE, S.K.^{7º}, estudou a utilização de fibras curtas de seda em composições elastoméricas de policloropreno. Empregaram três sistemas distintos de ligação: (a) ligante RK + ligante A + sílica; (b) ligante RK + ligante A + negro-de-fumo; (c) resorcinol + hexametilenotetramina + sílica. Ligante RK é um produto da condensação do resorcinol com formaldeído, e o ligante A é o metoximetil melanina.

Analisando os resultados perceberam que a presença do sistema de ligação do tipo (c) na composição de policloropreno provoca uma redução no tempo de cura, havendo pré-vulcanização, produzindo um baixo nível de aderência entre a fibra e o elastômero. O uso do sistema de ligação do tipo (a) fornece um ótimo conjunto de propriedades físicas e características de processamento.

Comparando-se as composições obtidas utilizando-se os sistemas de ligações (a) e (b) observa-se que quanto a relação tensão-deformação seus desempenhos são similares. Porém, há uma drástica redução no alongamento à ruptura, em ambos os sistemas. Valores maiores para alongação a ruptura são observados quando a orientação das fibras é transversal. A tenacidade dos compostos

vulcanizados, a dureza e a resistência à abrasão crescem com o aumento na concentração das fibras. Entretanto, diminuem a resistência à compressão e a resiliência.

2.3.4.1.7. *Fibras de Juta:*

Murty, V.M.; De, S.K.⁶², já haviam pesquisado a utilização de fibras de juta em composições de borracha natural. Estudaram o efeito dos diferentes sistemas de ligações e das diferentes concentrações de fibra nas suas propriedades físicas. Também, observaram o efeito da resistência ao envelhecimento destas composições. Comprovaram que a ligação entre a fibra de juta e a matriz polimérica é fraca sem um agente de ligação. A adição de 5 phr de sílica é essencial e suficiente para promover a adesão entre a fibra e a matriz, em uma mistura contendo 5 phr de resorcinol e 3,2 phr de hexametilenotetramina como agentes de ligação. As fibras de juta atuam como carga de reforço somente quando adicionadas acima de 10 phr; também, a resistência ao envelhecimento destas composições é excelente acima desta concentração.

Os mesmos autores⁶³, estudaram as características de processamento, inchamento anisotrópico, e propriedades mecânicas de fibras curtas de juta e de vidro, reforçando uma composição do elastômero estireno-butadieno (SBR), em presença ou não de negro-de-fumo. Perceberam que a juta produz melhor reforço que o vidro. O fraco desempenho da fibra de vidro é, principalmente, devido à fragilidade da fibra e a sua fraca ligação com o elastômero.

Quanto as características de processamento, ambas sofreram rompimentos durante a mistura. A adição de negro-de-fumo em até 20 phr não afeta a quebra. No caso da fibra de vidro a quebra é muito severa e dependente de sua concentração bem como da presença de negro-de-fumo. Decaimento máximo no comprimento de fibras é de 50 vezes e foi observado para uma mistura contendo

40 phr de negro-de-fumo e 75 phr de fibra de vidro. O diâmetro original também diminuiu.

A adição de pequenas fibras reduzem a elasticidade do elastômero, e, por conseguinte, quando a composição é cortada no misturador aberto, o encolhimento antes da cura é restringido pela presença da fibra.

Por causa da natureza anisotrópica dos compósitos das fibras de juta e de vidro com o elastômero, o inchamento é restringido à direção de alinhamento das fibras e por isso torna-se também anisotrópico.

Nas propriedades mecânicas dos compósitos SBR-juta ou SBR-fibra de vidro, a resistência à tração aumenta com a elevação na concentração da carga. Porém, a presença de negro-de-fumo reduz a resistência à tração por causa da diminuição do comprimento da fibra, o qual reduz a área de transferência de carga com a matriz polimérica. Anisotropia na resistência à tração é observada com ambas as fibras. O módulo a 100% aumenta com a elevação na concentração da fibra. A resistência a ruptura e a dureza, também, aumentam, enquanto a resiliência diminui. A resistência à flexão diminui com o aumento na concentração da carga. O mesmo ocorre com a resistência à abrasão.

2.3.4.2. O USO DE AMIDO DE MILHO:

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada para a substituição de produtos derivados do petróleo por materiais derivados de fontes naturais renováveis.

No estudo REINFORCING...⁶⁹, há dois direcionamentos na utilização de amido de milho em composições elastoméricas. O primeiro, na produção de elastômeros na forma de pó, que basicamente é uma partícula de elastômero envolvida por uma película de xantato amido. A concentração de amido é sempre menor que 10 phr, e melhores resultados se obtêm quando emprega-se de 3-5 phr; a este nível o amido não afeta significativamente as propriedades da composição. A função do amido é separar

partículas do elastômero. A outra direção, utiliza derivados de amido e concentra-se no emprego de xanteto, o derivado mais insolúvel em partículas de 0,1-0,3 micra. Este produto é considerado equivalente ao pó fino de negro-de-fumo termal. Entre as suas desvantagens está a redução nos valores de alongamento, e, uma tendência, quando utiliza-se carga em concentrações suficientemente altas, de inchar a composição em contato com água. Porém, por causa de algumas propriedades interessantes, como a compatibilidade com óleo, o xanteto de amido pode ser usado em certas aplicações.

Stephens, H.L.; Murphy, R.J.; Reed, T.F.⁹⁶, estudaram a possibilidade de empregar-se amido modificado, xantato, xanteto, ou combinações obtidas como produtos de reações com resorcinol-formaldeído como carga de reforço. Foram produzidas composições contendo 25, 50, 75 e 100 phr de amido, empregando-se masterbatch de três elastômeros - estireno-butadieno, nitrílica e borracha natural - sob a forma de latex .

Os resultados mostraram que o aumento na concentração da carga gera a necessidade do uso de um plastificante. Também a velocidade de cura se altera com a carga. Comparando as propriedades dos vários masterbatch observou-se que, acima de 50 phr de carga, para a borracha natural houve aumento no módulo e na dureza, enquanto a elongação diminuiu. Somente xantato elevou a resistência ao rasgo. As propriedades físicas para 25 e 50 phr de carga mostram-se adequadas para produtos onde, normalmente não se pode utilizar negro-de-fumo ou outras cargas inorgânicas. As propriedades dos compostos contendo SBR mostram que reforço adequado foi obtido com o uso de resorcinol-formaldeído. Porém, acima de 50 % as propriedades decrescem.

Na composição nitrílica com resorcinol-formaldeído foi encontrada a melhor performance: alta resistência à ruptura foi obtida com apenas 25 phr de carga, provavelmente devido à pontes de hidrogênio com o elastômero (grupamento nitrila) e o amido modificado.

Todas as composições analisados podem ter aplicação comercial:

- o estireno-butadieno/resorcinol-formaldeído /xanteto pode produzir moldados;
- a nitrílica/xanteto é resistente à óleo;
- a nitrílica/xanteto/resorcinol-formaldeído pode produzir composições resistentes a combustíveis;
- a borracha natural com xanteto de amido pode produzir uma ampla variedade de produtos, porém o custo da composição é alta.

2.3.4.3. O USO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ:

Haxo, J.R.; Mehta, P.K.⁴⁷, pesquisaram a utilização da cinza de casca de arroz como carga para composições elastoméricas. O estudo baseou-se em considerações a cerca do volume mundial de resíduos originados na produção deste grão. O arroz, um dos alimentos mais consumidos no mundo, gera uma grande quantidade de resíduo, as cascas de arroz. A magnitude do problema é percebida quando constatamos que a produção mundial de arroz é cerca de 300 milhões de toneladas, que por sua vez produzem 60 milhões de toneladas de casca que potencialmente geram 12 milhões de toneladas de cinza.

Esforços na utilização da casca de arroz têm encontrado obstáculos devido ao seu caráter abrasivo, ao pobre valor nutritivo e ao alto conteúdo de cinza. Algumas propostas para a sua utilização têm sido como forragem para animais, como elemento filtrante e, como veículo para pesticidas.

Como é um produto natural, a composição da casca de arroz varia com o local onde é plantado. A análise química mostrou que na sua composição há: celulose 34-44 %, lignina 23-30 %, umidade 8-15 % e cinzas 13-39 %. A cinza da casca de arroz contém considerável quantidade de sílica (86-97,3 %) na forma amorfa hidratada e não possui metais em concentrações suficientes para afetar o envelhecimento da borracha vulcanizada.

Os autores utilizaram cinzas obtidas pela queima da casca de arroz em incineradores especiais. Este novo processo, consiste na queima parcial dos constituintes carbonáceos da casca

de arroz, produzindo energia calorífica em condições tais que a cinza residual é essencialmente sílica, com percentual mínimo de carbono livre. Esta cinza é um material fino, cerca de 72 % passa em peneira de 200 malhas/ pol², e com área superficial alta (BET- absorção de nitrogênio, 30-60 m²/g). Os experimentos demonstraram que esta cinza é uma carga em potencial, com resultados superiores às sílicas minerais, e, equivalente em reforço e outras propriedades, ao negro-de-fumo com tamanho de partícula situado entre 201 a 500 nm.

2.3.4.4. O USO DE DILUENTES MINERAIS:

As vantagens, do ponto de vista econômico, de diluentes minerais, empregados comumente em composições elastoméricas e em termoplásticos são, o seu reduzido custo e, a diminuição da concentração de polímero na mistura.

Hauwaert, J.P.; Prat, C.⁴⁶, pesquisaram o desempenho de composições poliméricas que utilizavam cargas com diferentes granulometrias.

Afirmam, por exemplo, que em uma composição contendo 60,3 % de elastômero, 18,8 % de negro-de-fumo e 20,9 % de greda (giz) como carga inerte, 20 % de partículas da carga apresentam diâmetros médios maiores que 10 micra, destas, 0,1 % partículas tem 70 µm, 10 % , 30 µm e os restantes 10 %, 15 µm. Observaram que eliminando-se a fração grosseira melhoram as características físicas da mistura, permitindo assim a incorporação de uma concentração maior de diluentes minerais, o que reflete na redução do custo do produto final.

Menough, J.⁵⁹, também, estudou a utilização de carga minerais, trabalhando com carbonato de cálcio, talco, caulim e carvão.

O carbonato de cálcio pulverizado, conhecido comumente como carga branca, também é utilizado como carga inerte, com o objetivo específico de baixar custo. Se o material for lavado em água e pulverizado, irá mostrar algumas qualidades de reforço.

Melhor ainda se a pulverização ocorrer à úmido e a classificação for em ar.

É também possível precipitar carbonato de cálcio em uma ampla variedade de tamanhos de partículas, desde o grosseiro, usado como opacificador até o muito fino, usado como carga para cigarro. Estes processos melhoram propriedades específicas, porém encarecem alguns usos.

Outro carbonato de cálcio utilizado deriva da moagem de conchas de ostras e mariscos. Este produto confere um maior poder de reforço, quando comparado à tamanho de partícula semelhante ao carbonato extraído de minérios.

O talco, que é silicato de magnésio moído, encontra utilização como auxiliar na produção de composições elastoméricas em pó. É comumente empregado como agente de separação para materiais pegajosos.

O autor, também, afirma que uma das cargas minerais mais usadas é o caulim. Em geral, atua como carga semi-reforçante. É encontrado na forma de finas partículas sedimentares.

A argila é um mineral ou rocha sedimentária formada basicamente de silicato de alumínio hidratado e originado principalmente da alteração dos feldspatos ou de rochas sílico-aluminosas sob os efeitos dos agentes atmosféricos e sobretudo do ácido carbônico do ar. Quando úmida a argila apresenta características plásticas, e, quando seca é dura. Durante as alterações dos feldspatos (silicatos de alumínio, de potássio e de sódio) os álcalis são liberados e eliminados total ou parcialmente ficando o silicato de alumínio hidratado, de composição variável, que recebe o nome de caulim.

A indústria de borracha utiliza diferentes tipos de argila, de acordo com as características desejáveis no artefato. Uma delas é obtida por processo onde o material é extraído seletivamente pela cor e tamanho de partícula.

Outro método, ligeiramente diferente, consiste em lavar o caulim, e obter uma pasta. Pela adição de diferentes agentes de flotação e umidificantes, são desenvolvidas propriedades específicas como cor e distribuição mais controlada de

partículas. Materiais silicosos são removidos e o caulim é finalmente seco.

Caulim em forno de calcinação é produzido à baixa temperatura. Através deste processo as propriedades elétricas são significativamente melhoradas.

O último tipo é o caulim com superfície modificada. Neste processo, produtos químicos são adicionados à argila, os quais atuarão como pontes entre a argila e o polímero. Isto faz com que o preço do produto aumente substancialmente, mas resulta em um material que produz reforço equivalente ao negro-de-fumo.

Segundo Florea, T.G.⁴⁰, basicamente, há dois tipos de caulim, o "rígido" com área superficial de 22-26 m²/g e o "frágil" com 8-15 m²/g. O "rígido" é composto de finas partículas, produzindo um composto elastomérico duro quando usado como carga. Na argila "frágil" há partículas grosseiras que conferem menor dureza à composição, porém pode ser adicionada à composição em maior concentração, quando o objetivo for o de melhorar o nível de dureza.

2.3.4.5. O USO DE NEGRO-DE-FUMO:

Entre as cargas reforçantes empregadas em artefatos elastoméricos em geral, destaca-se o negro-de-fumo. Trata-se de um pó preto obtido por combustão incompleta de óleo ou gás. É, portanto, um produto derivado de petróleo. Dependendo do processo de fabricação, obtêm-se diferentes tipos de negro-de-fumo com poder de reforço variável, que depende, principalmente, da área superficial e da estrutura de suas partículas.

Segundo a ASTM D 2516, a nomenclatura utilizada para identificar os tipos de negro-de-fumo, constitui-se de uma letra e três algarismos: a letra classifica a velocidade de cura (S) lenta, ou, (N) normal; o primeiro algarismo está relacionado com a área superficial, os dois dígitos restantes são arbitrários, mas para diferentes estruturas há diferentes dígitos.

Candia, F.; Gargani, L.; Renzulli, A.¹⁹, pesquisaram as

propriedades de transporte em cadeias poliméricas carregadas com negro-de-fumo, buscando obter informações acerca das interações elastômero-carga. Os resultados obtidos mostraram que partículas de carga podem ser completamente ou particularmente excluídas do fenômeno de transporte que ocorre principalmente na matriz elastomérica. As propriedades de transporte de componentes puros, comparado com o sistema carregado, permitem obter informações dos fenômenos de interface. A análise das propriedades de transporte têm sido usada para investigar a organização estrutural e a mobilidade em polímeros semi-cristalinos; nestes sistemas o componente cristalino é impenetrável e o fenômeno de transporte ocorre somente no componente amorfo. Em alguns aspectos, um polímero semi-cristalino pode ser considerado como um sistema carregado no qual partículas rígidas de carga, de domínio cristalino, são dispersas em uma matriz amorfa. Este é o embasamento possível de ser adotado na análise das propriedades de transporte, em um estudo da organização estrutural de elastômeros carregados com negro-de-fumo. A pesquisa mostrou que, nos elastômeros 1,4 polibutadieno e copolímero de estireno-butadieno, não só as partículas de carga, mas também uma pequena fração da matriz elastomérica, são excluídas do fenômeno de transporte evidenciando a presença de fortes interações interfaciais.

O reforço produzido por cargas em elastômeros, depende das interações com a sua fase elástica, que por sua vez, como visto anteriormente, é função da morfologia, porosidade, características químicas e área superficial das partículas de carga.

2.3.4.6. O USO DE SILICA:

Em 1950 os fabricantes de composições elastoméricas começaram a utilizar as sílicas sintéticas como cargas de reforço. A sílica natural, constituindo 50 % da crosta terrestre, é a principal matéria prima, encontrada sobretudo sob a forma de quartzo (sílica cristalina anidra) ou Kieselguhr (sílica amorfa

hidratada).

A produção de sílicas precipitadas, segundo RODHIA ⁷², inicia-se pela solubilização de areia em soda fundida, obtendo-se silicato de sódio. A sílica é precipitada por ácido sulfúrico, lavada e seca. O sílico aluminato de sódio, $4x SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$ é obtido pela reação de silicato de sódio com sulfato de alumínio.

As características dos produtos obtidos dependem do controle rigoroso de diversos parâmetros, como pH, concentração dos reagentes, temperatura, velocidade de agitação e velocidade de incorporação dos reagentes.

A sílica e o sílico aluminato de sódio são constituídos de partículas primárias de diâmetro da ordem de 20 a 30 nm. Estas partículas não existem isoladamente e sim em forma de agregados coesos e indestrutíveis com diâmetro compreendido entre 80 e 200 nm, os quais formam aglomerados com coesão menos intensa e que podem ser destruídos por moagem. Os aglomerados apresentam diâmetro superior a 10 micra.

A característica mais importante de uma sílica, sob o ponto de vista de reforço, é sua área superficial, que está relacionada com tamanho de partícula e com a porosidade. A área superficial externa, que é a área acessível ao polímero, é determinada por absorção de brometo de cetil trimetil amônia, ensaio conhecido por CTAB. A área superficial total que inclui a porosidade das partículas de sílica, é determinada por absorção de nitrogênio, ensaio conhecido por BET. A porosidade da sílica é uma das características responsáveis pelo consumo de aceleradores e pelo retardamento da vulcanização.

Recomenda-se o emprego de ativadores específicos em formulações que contenham mais de 20 phr de sílica. Os ativadores indicados são: dietileno glicol (DEG), polietileno glicol (PEG) e trietanolamina (TEA), numa proporção de 2 % sobre o total de sílica precipitada.

A sílica precipitada é utilizada como carga de reforço na indústria de artefatos elastoméricos, principalmente nos segmentos de solados para calçados, pneus e peças técnicas.

2.4 - RESÍDUO SÓLIDO DE COURO:

2.4.1 - ORIGEM E PROPRIEDADES DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DE COURO

O couro é o resultado do processamento da pele visando torná-la imputrescível. No curtimento é mantida a natureza fibrosa da pele, porém as fibras são separadas pela remoção do tecido interfibrilar e estabilizada pela ação de substâncias químicas, denominadas curtentes, que as transformam em couro.

Conforme Hoinack, E.; Gutheil, N. ⁵⁰, o processo da transformação da pele em couro é executado em três etapas, cada uma delas realizada em uma ou mais operações:

1 - OPERAÇÕES DE RIBEIRA

REMOLHO → DEPILAÇÃO E CALAGEM → DESCARNE → DIVISÃO →
PESAGEM → LAVAGEM → DESENCALAGEM →
PURGA → PIQUEL →

2 - CURTIMENTO

3 - ACABAMENTO

ENXUGAMENTO → REBAIXAMENTO
(SERRAGEM DE COURO)
↓
RECURTIMENTO ← LAVAGEM ← NEUTRALIZAÇÃO ← PESAGEM
↓
TINGIMENTO → ENGRAXE → ESTIRAMENTO → SECAGEM
↓
SECAGEM ← ESTAQUEAMENTO ← AMACIAMENTO ← CONDICIONAMENTO
↓
LIXAMENTO → REMOÇÃO DO PÓ → IMPREGNAÇÃO → ACABAMENTO
↓
EXPEDIÇÃO ← MEDIÇÃO ← COURO PRONTO ← PRENSAGEM ← SECAGEM

1 - OPERAÇÕES DE RIBEIRA:

Nesta etapa, a epiderme e a hipoderme devem ser removidas, enquanto a derme deve ser preparada para o curtimento. A derme apresenta estrutura fibrosa, na qual as fibras se dispõem nas mais variadas maneiras e direções. Nesta etapa as fibras são intumescidas e separadas, e, certa quantidade de substâncias que as envolve, material interfibrilar, é removido.

Esta etapa é realizada em diversas operações:

1.1 - Remolho: as peles chegam ao curtume em estado desidratado, por processos de conservação que utilizam sal ou secagem. O remolho tem por finalidade repor à pele a água removida no menor espaço de tempo possível.

1.2 - Depilação e calagem: A depilação e calagem são realizadas concomitantemente, em meio alcalino pela ação de cal e sulfeto, podendo ser ativada por sulfetos e aminas. Nestas operações se realizam dois tipos de ações:

- Hidrólise da ligação dissulfeto da queratina e a reação dos agentes depilantes com os produtos da hidrólise, que afrouxa os pêlos e degrada a epiderme, propiciando a remoção mecânica posterior de ambos;
- abertura e intumescimento da estrutura fibrosa da derme.

1.3 - Descarne: tem por finalidade remover carne e gordura aderidas a camada inferior da derme, é efetuada mecanicamente em máquina denominada de descarnar.

1.4 - Divisão: é realizada em máquina de dividir, e consiste em separar a pele (derme) em duas camadas: a superficial chamada flor, e a inferior denominada crosta ou raspa.

1.5 - Desencalagem: A desencalagem tem por finalidade a remoção de substâncias alcalinas absorvidas, adsorvidas e as quimicamente combinadas.

1.6 - Purqa: consiste em tratar as peles com enzimas proteolíticas, visando a limpeza da estrutura fibrosa, através da eliminação de material queratinoso, gordura e carne residual.

1.7 - Píquel: consiste em preparar as fibras do colágeno para a fácil penetração dos agentes curtentes, através de soluções salino-ácidas.

2 - CURTIMENTO:

As peles preparadas na etapa anterior são tratadas com soluções de substâncias curtentes, tornando-se imputrescíveis. No curtimento ocorre a estabilização da proteína da pele, o colágeno, através da formação de enlaces transversais.

3 - ACABAMENTO:

Nesta etapa são executados tratamentos complementares às anteriores e que propiciam o aspecto final ao couro. O acabamento inclui as operações de *rebaixamento*, *recurtimento*, *tingimento*, *engraxe*, *secagem* e *acabamento* propriamente dito.

É no acabamento que ocorre a produção de grande volume de resíduos sólidos, e a maior concentração está na operação de *rebaixamento*. Nesta operação, procura-se uniformizar espessura do couro.

A máquina de rebaixar é constituída de cilindros com navalhas em disposição helicoidal; metade da extensão do cilindro apresenta lâminas com inclinação para a esquerda, e a outra, para a direita. Uma vez colocada na máquina, a face inferior da pele é posta em contato com o cilindro de navalhas, que gira, efetuando-se o rebaixamento. A máquina possui dispositivo regulador que permite fixar a espessura desejada.

2.4.2 - HISTOLOGIA DA PELE:

De acordo com Hoinacki, E.⁴⁹, por pele designamos o tegumento externo, resistente e elástico, que envolve o corpo dos animais e que possui várias funções fisiológicas, entre elas

termoregulagem, proteção contra invasão bacteriana, recepção de estímulos através das terminações nervosas.

A pele pode ser dividida em três partes:

1 - Camada superior: *Epiderme* - constitui pequena porcentagem da espessura da pele e é constituída por camadas superpostas. O principal componente é a queratina.

O sistema epidérmico, incluindo a epiderme, os pêlos, as glândulas sebáceas e sudoríparas, é removido nas operações de ribeira.

2 - Camada Inferior: *Hipoderme* ou tecido celular subcutâneo é uma camada que une a pele aos tecidos e órgãos que a recobrem. É removida pela operação do descarne.

3 - Camada intermediária: *Derme* - é a parte mais importante para o curtidor, pelo fato de ser a camada constituinte da pele que será transformada em couro.

Podemos considerar a derme como constituída de duas camadas: uma superior, penetrada por glândulas sebáceas e sudoríparas, juntamente com os folículos pilosos, denominada de camada termostática (flor), por apresentar o sistema responsável pela regulação da temperatura do corpo animal; a outra, a camada inferior, também denominada camada reticular, por apresentar um entrelaçamento de fibras de colágeno, com aparência de rede. A principal proteína constituinte de ambas as camadas é o colagênio.

De acordo com Teixeira, R.⁸⁷, as proteínas do colagênio são fibrosas, e constituídas pela polimerização de uma sub-unidade fundamental, o tropocolágeno que se arranja em feixes. O tropocolágeno é composto de três cadeias polipeptídicas semelhantes que se entrelaçam como fios de uma corda mantendo-se juntas por pontes de hidrogênio. O conjunto todo gira para a direita, em torno de um eixo imaginário. O entrelaçamento das cadeias polipeptídicas no tropocolágeno é possível devido ao

grande número de resíduos de prolina, hidroxiprolina e glicina presentes. A estrutura final da fibrila é dada pela associação entre tríplexes hélices de tropocolágeno, através de ligações covalentes término-terminais e latero-terminais entre os resíduos de aminoácidos.

Fig.4 - Representação de uma molécula de tropocolágeno em tríplex hélice

De acordo com Hoinacki, E.⁴⁹, a estrutura do colagênio apresenta diferentes níveis de organização:

- *Estrutura Primária*: Encadeamento de aminoácidos, em seqüência definida e relativamente estável.

- *Estrutura Secundária*: Disposição da cadeia polipeptídica na forma de hélice.

- *Estrutura Terciária*: É composta de três cadeias polipeptídicas dispostas umas ao redor das outras, formando uma hélice tríplex. A molécula de colagênio apresenta comprimento médio de 2900 Å e diâmetro de 12 Å, e massa molar média ao redor de 300.000. Cada cadeia polipeptídica forma a sua própria hélice (estrutura secundária) dispendo-se ao redor de um eixo comum, para formar a hélice tríplex.

Os resíduos de glicina, que não apresentam nenhuma cadeia lateral, dispõem-se no interior da hélice, enquanto os resíduos de prolina e hidroxiprolina, bem como as cadeias laterais de aminoácidos polares, dispõem-se no exterior.

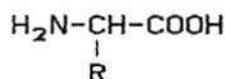
- *Estrutura Quaternária*: Resulta da agregação de moléculas de colagênio, que dão origem às fibrilas nos espaços extracelulares do tecido conjuntivo. A estrutura quaternária torna-se muito estável pelo aumento do número de ligações intermoleculares.

Estrutura do colagênio:



2.4.3. MECANISMO DE CURTIMENTO

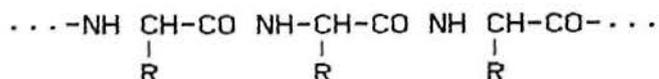
O colagênio, que é formado por aminoácidos encadeados, pode ser representado pela fórmula geral:



No colagênio se encontram aproximadamente 20 tipos de aminoácidos, que se distinguem pelo grupo R.

A polimerização ocorre pela reação dos grupos $-\text{NH}_2$ com os

grupos -COOH.



O curtimento é uma reticulação de cadeias de colagênio mediante o curtente. Isto pode ser reconhecido, por exemplo, pelo aumento da temperatura de retração do colagênio curtido.

Esta reticulação faz com que as fibras da pele, que construídas a base de cadeias de colagênio, não inchem ou encolham por absorção ou perda de água, e, ao mesmo tempo, aumenta a estabilidade térmica e a resistência frente a putrefação e agentes químicos. A reticulação pode ocorrer por diversos agentes curtentes e segundo mecanismos distintos:

- 1 - Curtentes vegetais
- 2 - Curtentes sintéticos
- 3 - Curtentes minerais, como cromo, zircônio e alumínio.
- 4 - Curtentes aldeídos

Neste estudo, vamos nos deter somente no curtimento com sais de cromo, uma vez que a serragem de couro ao tanino tem um volume bem menor, não é tóxico, e o tanino se decompõe com facilidade devido a sua oxidação, ataque de microrganismos, etc.

O curtimento ao cromo se fundamenta em uma reticulação muito estável através de sua valência principal com os grupos carboxílicos -COOH do colagênio que reagem com o cromo. Devido a estabilidade deste enlace, o couro ao cromo resiste à água em ebulição durante longo tempo.

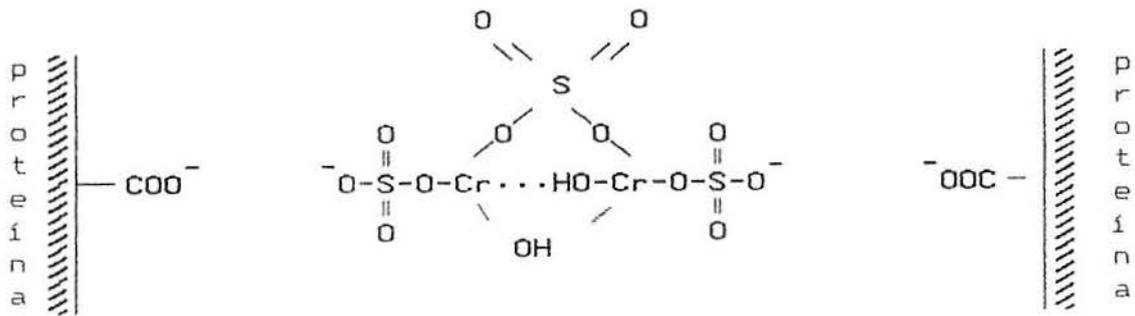
O curtimento é iniciado com baixo valor de pH, entre 2,5 - 3,0. Em tais condições, a afinidade dos sais de cromo pela proteína é mínima, ocorrendo então a penetração do curtente. Após adequada penetração e absorção, o pH é gradualmente elevado a 3,8-4,0, pela adição de bicarbonato de sódio. Ocorre então a reação entre os sais de cromo e as proteínas.

As peles incorporam de 2,5 a 3,0 % de cromo, expresso como Cr_2O_3 . O couro assim curtido se caracteriza pela elevada estabilidade hidrotérmica.

As reações que ocorrem durante o curtimento com sais de cromo são a seguir apresentadas de forma resumida e esquemática.

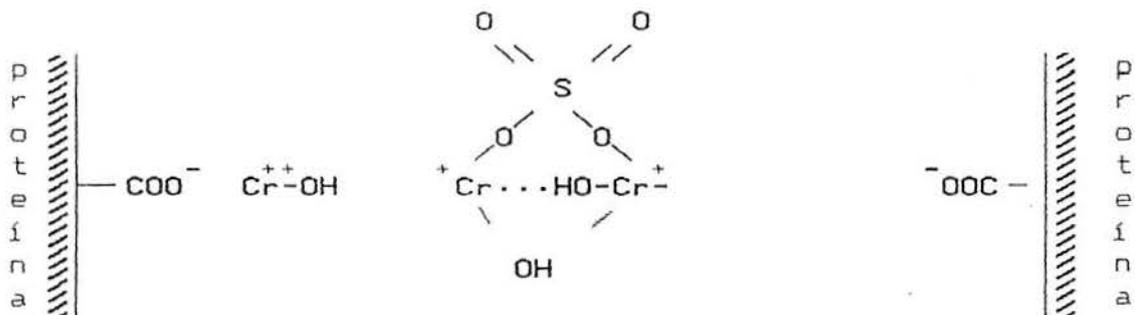
1ª ETAPA INICIAL

DIFUSÃO

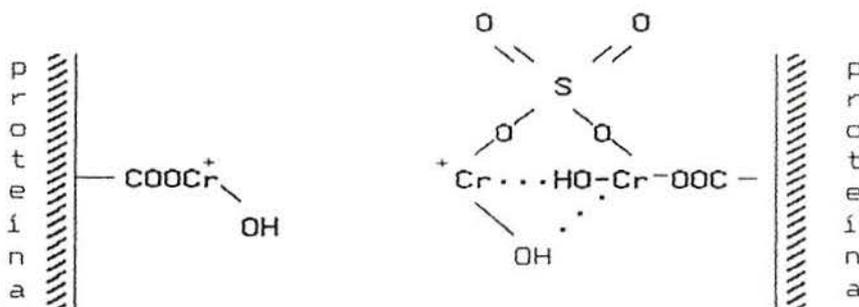


2ª ETAPAS POSTERIORES

HIDRÓLISE DOS SAIS DE CROMO:



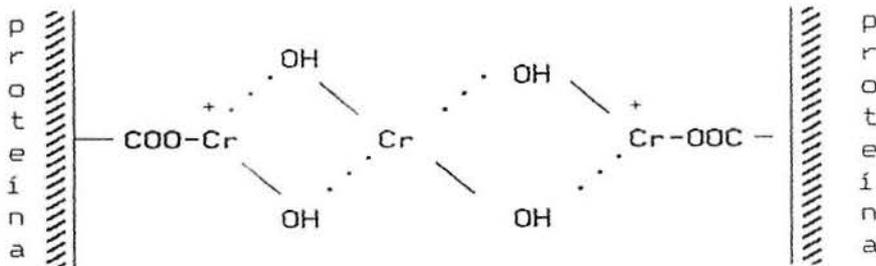
REAÇÃO DOS SAIS DE CROMO COM A FIBRA:



BASIFICAÇÃO:



OLIFICAÇÃO:



2.4.4 - A POLUIÇÃO POR CROMO

Estudo realizado por Shivas, S.A.J. ⁸⁰, mostra que a disposição aleatória de resíduos provenientes de processos de curtimento ao cromo pode ser perigoso à espécie humana. Os curtumes adquirem e usam, cromo em duas valências, hexavalente e trivalente (usual). O cromo hexavalente é muito tóxico, pode perfurar o septo ou causar câncer de pulmão; 0,2 ppm retarda o crescimento de peixes; menos de 5 ppm no solo pode impedir o crescimento de tabaco, aveia e soja; e, obviamente, é tóxico, mesmo em pequenas quantidades, a animais e plantas.

O cromo hexavalente não é usado para curtimento, entretanto, alguns curtumes o adquirem para produzir cromo trivalente. O cromo trivalente encontrado em lodos industriais é insolúvel, inerte e de baixa toxidez.

Portanto, a maior preocupação de ordem fitotóxica ou da saúde humana é a presença de Cr^{+6} . Embora em soluções o cromo possa apresentar íons ou compostos com outros estados de valência, foram detectados em solos somente as formas de Cr^{+3} e Cr^{+6} . O equilíbrio entre estas formas pode ser descrito por:



Este equilíbrio em condições naturais de solo está predominantemente para a direita devido à alta constante de estabilidade do Cr^{+3} com compostos orgânicos, formação de compostos insolúveis como, hidróxidos ou fosfatos, ou adsorção em

argilas. A presença de matéria orgânica facilmente decomponível tem um duplo efeito em impedir a formação de Cr^{+6} tanto pela recepção de elétrons para sua mineralização, como pela formação de compostos orgânicos complexos estáveis com o Cr^{+3} .

De acordo com Selbach et al.⁷⁶, a adição de Cr^{+3} na forma de sal inorgânico em solos com matéria orgânica de baixa atividade (estabilizada) propicia a formação de Cr^{+6} , que seria favorecida pela presença de dióxido de manganês, componente normalmente encontrado no solo, que pode ser reduzido mesmo em condições de aeração do solo.

Logo, a matéria orgânica no solo seria de fundamental importância para a manutenção do Cr^{+3} , e, a interrupção de sua adição, após uma carga apreciável de Cr^{+3} pode gradativamente reduzir o teor de carbono no solo pelo processo de mineralização. Não é conhecida neste caso a dinâmica do cromo complexado, que pode permanecer nesta forma em compostos estáveis ou ser liberado para solução e sujeito, portanto, à oxidação à Cr^{+6} . No caso da adição de resíduos alcalinos de curtumes, a acumulação de Cr^{+6} dificilmente ocorre, devido a baixa capacidade do solo reter esse íon em alto pH. O fosfato adicionado na adubação, ou proveniente da mineralização de resíduo, compete pelos sítios de adsorção das argilas, deslocando o íon dicromato para a solução, e aumentando portanto sua mobilidade.

Nyholm, R.S.⁶⁴, calculou que a oxidação do cromo trivalente é termodinamicamente possível, em pH maior que 4. Em pH de 5 a 12 o hidróxido de cromo (que é forma como o cromo trivalente está nos efluentes dos curtumes) precipita, e por causa do baixo produto de solubilidade ($2,9 \times 10^{-29}$) quase não há cromo trivalente ativo e a oxidação não poderia ocorrer. Em pH acima de 12, o Cr^{+3} passa a cromito, solúvel e poderia se oxidar, se MnO_2 obtido a partir de MnSO_4 produzido em meio alcalino, estiver presente como catalisador. Mas como solos e redes de esgoto públicos nunca são caracterizadas por alta alcalinidade (seu pH é em torno de 5 e 9), parece remota a possibilidade do cromo

trivalente ser oxidado à hexavalente.

Segundo Lollar, R.M.⁵⁶, o Serviço de Saúde Pública Americano, estipulou que o nível máximo de cromo total presente em água para consumo doméstico é de 50 partes por bilhão. Esta determinação foi baseada na toxidez do cromo hexavalente.

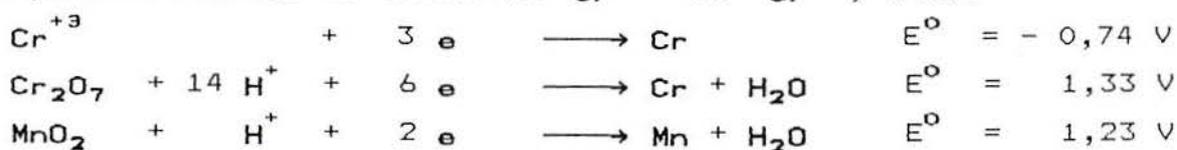
Conforme Shivas, S.A.J.⁸⁰, cada país permite aplicar a presença de diferentes quantidades de cromo trivalente ao solo e diferentes métodos para especificar estes limites. Ontario, no Canadá, permite uma adição máxima de 196 lb de cromo por acre (1,968 g/m²); A Tchecoslováquia sugere que para lodos de curtimento com 3 % de cromo, o material seco pode ser adicionado ao solo 3 a 5 kg/m²/ano. Já, nos rios é permitido 0,5 x 10⁻³ g/l de cromo trivalente e 0,01 x 10⁻³ g/l de cromo hexavalente; A Dinamarca e a Suécia permitem, respectivamente 1300 e 380 x 10⁻³ g/kg de material seco.

Conforme Springer, H. et al.⁸⁵, no Rio Grande do Sul a legislação em vigor, desde 1989, especifica que a concentração máxima de cromo em efluentes líquidos de curtume é 0,01 x 10⁻³ g/l (Cr⁺⁶) e 0,05 x 10⁻³ g/l (cromo total).

De acordo com Rodrigues, A.L.M. et al.⁷³, a aplicação no solo de resíduos contendo cromo deve conter teor máximo de 500 mg/kg do metal.

Estudos têm sido desenvolvido no sentido de diminuir os teores de cromo em resíduos de couro, como mostra o trabalho realizado por Duhhill, K.G.; Jacklin, C.N.; Grant, S.M.⁹⁵, Indicaram que pequenas modificações no padrão técnico de curtimento ao cromo permitem produzir efluentes e wet-blue de baixo teor de cromo, com suficiente estabilidade térmica e

Segundo os valores dos potenciais de oxidação, percebe-se que não há possibilidades de converter Cr⁺³ em Cr⁺⁶, (41):



textural permitindo fácil manipulação nas operações mecânicas. Uma das técnicas empregadas foi a wet white, que usa pré-curtimento com aldeído, alumínio, titânio ou sais de zircônio, recurtindo-os, então com curtentes minerais ou vegetais. Cabe salientar que cresce a opinião de que estas alternativas ao cromo não oferecem o requisito de estabilidade ou versatilidade, ou podem ser, igualmente, tão prejudiciais à saúde humana quanto o cromo. Segundo os autores realizou-se muitos trabalhos experimentais para determinar a oferta ótima e o tipo de cromo, ou syntan de cromo, necessários para proporcionar uma distribuição uniforme de conteúdos máximo de Cr_2O_3 no wet blue, chegando-se a índices que tornaram possível produzir peles dentro das normas do meio ambiente, mas em condições estáveis de armazenamento, transporte e confecção.

As vantagens básicas deste curtimento com baixo teor de cromo são:

- produzir couro no mínimo tão bom e comparável sob qualquer aspecto ao wet-blue atual;
- reduzir a porcentagem de cromo em efluentes e resíduos;
- maximizar o aproveitamento de cromo no curtimento e no recurtimento, dentro da prática normal de curtume, quando possível;
- ser aplicável a todos os tipos de matéria-prima não apenas a couros bovinos.

2.4.5. ANÁLISE DOS RESÍDUOS DE COURO:

A pele bovina brasileira é uma matéria prima de baixo valor comercial, devido a presença de defeitos. Por isso, o couro resultante é considerado de média qualidade e preço, pois seu emprego envolve perdas apreciáveis.

Os curtumes, segundo Springer, H.⁸⁴, produzem basicamente dois tipos de resíduos oriundos de suas operações: resíduos nos efluentes líquidos, que podem apresentar-se flutuando, suspensos ou dissolvidos, que são removidos durante o processo de tratamento de despejos líquido; e resíduos sólidos que podem ser

classificados em dois grandes grupos:

resíduos não curtidos, que podem ser: aparas não caleadas, fragmentos de pele não submetido ainda à depilação e caleiro; carnaça, obtida na operação de descarte, compreendendo tecidos adiposo, conjuntivo e muscular; aparas caleadas de segunda, fragmentos de pele submetido à depilação e caleiro, mas não divididas; aparas de primeira, fragmentos de pele caleada e dividida.

resíduos sólidos curtidos, constituídos: aparas de couro curtido; pó de lixadeira; serragem da operação de rebaixamento.

Tabela 2 - Constituição de resíduos não-curtidos

Constituição Básica	Teor de Água	Matérias Graxas	Matérias Minerais	Proteína
Carnaças	80 %	7,0 %	3,0 %	10 %
Aparas Caleadas	75 %	1,0 %	3,0 %	21 %
Raspas Caleadas	75 %	0,03 %	2,2 %	22,5 %

Fonte: Ministério da Indústria e Comércio ⁵⁰

Tabela 3 - Constituição dos resíduos curtidos:

Constituição Básica	Umidade	Cr ₂ O ₃ %	Substância Dérmica	Gordura %	Cinzas %
Retalhos Curtidos	40	3,2	68	7,5	5,1
Serragem de Rebaixadeira	45	4,0	70	2,5	4,6
Serragem ao Tanino	13,5	-	65	3,3	4,3

Fonte: Simonini et al. ⁸¹

2.4.6. QUANTIDADE DE RESÍDUOS PRODUZIDOS

Abatendo aproximadamente vinte milhões de cabeças de gado por ano, o Brasil tem 410 plantas de curtimento e de acabamento, responsável pelo fornecimento de 85 % de todo couro consumido pelas indústrias de calçados, móveis e outros artigos de couro.

De acordo com Frizzo, A.⁴¹, o Brasil é o terceiro produtor mundial de couros crus (20 milhões de peças - produção média da década de 80), abaixo dos EUA (35-37 milhões de peças) e URSS (26-28 milhões de peças). No entanto, a qualidade de nossa matéria prima é das mais baixas do mundo, comparável a de países africanos e inferior até a Índia e Paquistão.

Usualmente, os problemas existentes na indústria do couro, subdivide-se em antes e depois do processo de curtimento.

1) Problemas anteriores:

- defeitos originados no campo durante a vida animal, como: riscos abertos e cicatrizados (promovidos por arames, arbustos, chifradas, etc.), bernas, sarnas, carrapatos, marcas de fogo, etc.;

- defeitos derivados de transportes, da esfolagem e conservação.

2) Problemas existentes após o curtimento:

- tratamento de efluentes líquidos;

- destinação final dos resíduos sólidos originados durante todo o processo de curtimento, pois, é nesta etapa, que se encontra o maior volume de resíduos.

Segundo Nordio, E.⁶⁵, os vinte milhões de couros produzidos no país durante o ano de 1989, originaram aproximadamente 47.000 ton de resíduos sólidos somente da fase de rebaixamento do couro. A quantidade de serragem produzida, por pele, pode variar de acordo com o tipo de máquina de rebaixar, processo (Wet-blue ou convencional) e artigo final (napa vestimenta, couro cabedal, camurção, etc.).

Segundo Hamester, P.R.⁴⁵, dados levantados pela Metroplan/RS em 1982 mostravam que na região do Vale dos Sinos os curtumes produziam 60 ton/dia de resíduos sólidos, destes 90 %

são serragem de rebai xadeira e 10 % pó de li xadeira e aparas, conforme mostra tabela 4.

Tabela 4. Produção de resíduos sólidos na região do Vale dos Sinos (RS)

INDÚSTRIA	PRODUÇÃO DE RESÍDUO	COMPOSIÇÃO	%	DESTINO MAIS FREQUENTE	TRANSPORTE	OBSERVAÇÃO
CURTUME	60 ton/dia	Serragem da rebai xadeira	90	Venda a in dústria para produção de biqueiras, contra-forte palmilhas e outros	É retirado pela pró pria indús tria, que a utiliza co mo matéria prima	Menos de 6 ton/dia são dispo stos no solo
		Pó de li xadeira e aparas	10	Queima em caldeiras ou vasadouros municipais ou ainda beira de es trada	Feito pela própria indústria, pela pre feita ou por 3ª con tratados	
CALÇADO	90 ton/dia	Retalhos ou pó de couro	55	Vasadouros municipais ou beira de estrada	idem acima	Parcela pou co ex pressi va de reta lhos é utili zada por ar tesãos locais
		Borrachas, sintéticos	20	idem acima	idem	
		Plásticos	15	idem	idem	
		Diversos (papéis, papelão tecidos..)	10	idem	idem	

Fonte: Hamester, P. ⁴⁵

Estudo realizado por Teixeira, R.; Metz, G. ; Springer, H. ⁸⁸, também, mostrou que o maior volume de resíduos sólidos curtidos provém, da etapa de rebaixamento: em um único curtume, de 13,89 ton/dia produzidas de resíduos, 12,96 ton era de serragem do rebaixamento.

Segundo Halamek, C. ⁴⁴, a quantidade de resíduo produzido na etapa de rebaixamento varia com o tipo de couro. Em média,

pode-se considerar como sendo aproximadamente 10 % do peso seco da substância pele posta em produção.

2.4.7 - APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS CURTIDOS

A utilização de resíduo sólido curtido pode seguir duas linhas diferentes: descurtimento prévio, o mais empregado, e in natura

Com Descurtimento Prévio

1 - Cola

A utilização da serragem para a produção de colas animais, constitui-se numa possibilidade, sem o uso das raspas e aparas. Entretanto, para a recuperação do colagênio existente na serragem é indispensável o descurtimento prévio. Sabe-se que pelo curtimento ocorre reação entre o colagênio e o agente curtente, resultando em uma combinação química estável de ambos. Para descurtir um couro, é preciso romper estas ligações, o que não é muito fácil. A eliminação do cromo ou de outros tanantes, é realizado por diversos métodos, na maioria patenteados. Os mais conhecidos são os tratamentos com cal, óxido de magnésio ou bórax.

Feito o descurtimento, a preparação da cola de serragem é efetuada de maneira habitual. De acordo com Belavski, E.¹⁶, a cola assim preparada não possui a mesma viscosidade das colas tradicionais, mas é muito limpa.

2 - Gelatina

Sendo a gelatina, basicamente, uma cola purificada poder-se-ia afirmar a possibilidade de sua fabricação a partir da serragem de couro descurtida. Na realidade a possibilidade existe mas, é necessário que ressalte que existem inúmeras dificuldades para se extrair totalmente as substâncias curtentes. Em muitos casos, os traços do curtente que eventualmente

permaneçam, tornam impossível a sua utilização para gelatinas do tipo alimentar ou farmacêutica.

Em países tecnologicamente mais avançados, os estudos sobre descurtimento, já atingiram um estágio bem adiantado e o processo é usado em larga escala com excelentes resultados. Após o descurtimento, se obtém, de um lado uma solução de cromo, que pode ser reaproveitado para um novo curtimento; de outro, o colagênio, que, pode ser empregado para a produção de cola, gelatina, ração animal e adubo.

3 - Ração Animal:

Reis, A.; Beleza, V.^{7º}, estudaram a redução da concentração de cromo presente em serragem de couro ao cromo até menos que 0,1 ppm, quando a hidrólise é por aquecimento da serragem, a 80 °C em solução 0,8 a 1,0 % de óxido de cálcio usando 10 % de resíduo seco. Os autores estudaram a possibilidade de utilizar a proteína assim obtida como nutriente animal. Concluíram que o produto pode ser usado em rações, em substituição a pelo menos 5 % da soja.

In natura

1 - Couro Regenerado:

Consiste, fundamentalmente, na mistura de serragem do rebaixamento, aparas de couro curtido e de retalhos provenientes de indústrias de artefatos de couro em geral, previamente moídos, com aglutinantes, tais como látex de borracha natural ou resinas sintéticas.

A produção inclui as seguintes etapas:

- 1 - Desfibramento dos resíduos de couro
- 2 - Preparação da polpa fibrosa
- 3 - Formação da folha
- 4 - Prensagem
- 5 - Secagem
- 6 - Acabamento

O produto obtido pode, em alguns casos, ser utilizado como material isolante, mas, comumente, é destinado às indústrias de calçados e de seus componentes. Segundo Hamester, 1986, estes resíduos, são empregados na fabricação de contrafortes, palmilhas internas e chapas para a confecção de peças internas para calçados.

2 - *Material Poromérico Sintético ou Semi-sintético:*

Material obtido por aglutinação das fibras provenientes do desfibramento dos resíduos de couro, com um ligante polimérico. A SATRA - Shoe and Allied Trades Research Association - define o material poromérico como sendo: "Material artificial comparável - em características, aparência e permeabilidade a água - com o couro natural".

O material poromérico, apresenta melhor qualidade que o couro regenerado. É um produto mais nobre e pode servir como substituto do couro para cabedal.

Segundo Halamek, C.⁴⁴, o material é constituído de três camadas: a inferior de aglomerado de couro, a intermediária, constituída por tecido ou tela e a superficial (acabamento), de poliuretano. Requer tecnologia mais avançada que o produto anterior. A produção inclui as seguintes etapas:

1 - Desfibramento

2 - Processamento das fibras de colágeno misturadas às fibras sintéticas. Segundo Comte, P.; Holt, A.²², são utilizados dois tipos principais, definidos essencialmente pelo comprimento das fibras empregadas na elaboração do substrato:

a) - tratamento por método úmido (técnica papeleira) dedicado a fibras relativamente curtas provenientes de couro curtido ao cromo ou cromo-vegetal, desintegrados, sob água corrente, em desfibradores semelhantes aos utilizados na fabricação de pastas de papel;

b) - tratamento por método a seco (técnica dos não-tecidos), destinado a fibras longas de colágeno (não deintegradas), associadas a fibras sintéticas.

3 - Tratamento das fibras com polímeros;

- 4 - Lixamento;
- 5 - Colagem de tecido em uma das faces da lâmina de aglomerado;
- 6 - Acabamento final, dependerá , como no couro natural, dos fins a que se destinam;

De acordo com Vallet, G.⁸⁹, há duas classes para o material poromérico empregado : sintético e semi-sintético. O primeiro poromérico sintético utilizado foi o Corfam (USA), cuja produção comercial começou em 1964, serviu para aflorar uma série de novos produtos similares como Clarino (Japão), Porvair (Inglaterra), Xylee (Alemanha) e outros. Estes materiais são muito diferentes entre si, tanto no que concerne a composição quanto a estrutura. Os poroméricos sintéticos contem exclusivamente fibras sintéticas, a maioria têm uma textura aproximada a do couro; Os semi-sintéticos, constituídos em parte por fibras naturais, especialmente colagênicas, possuem excelente propriedade de absorção em razão da incorporação de fibras de colagênio como suporte. Estes materiais apresentam propriedades mecânicas inferiores às do couro, todavia são empregados na produção de canos para botas. Os primeiros materiais poroméricos semi-sintéticos foram: Pedura(USA) e Elbeyan (Japão).

3 - *Cargas para Compósitos Utilizados como Isolante Acústico*

O emprego de resíduos sólidos curtidos e pigmentados como compósitos foi estudado por Simoncini, A. et al.⁹⁰, os quais concluíram que é possível sua aplicação como componentes em misturas para confecção de artigos para isolamento acústico. A adição de fibras de couro ao cromo, obtidas a partir da desintegração de retalhos de couro, modifica positivamente as características reológicas da mistura betuminosa básica, e, permite aplicá-la em laminados à prova de ruídos, de temperatura elevada. Por isso é usado na obtenção de painéis para revestimentos de paredes e, para materiais fono-absorventes para

alto-falantes.

O estudo comprovou a vantagem na incorporação da característica isolante acústica com a estrutural do material, utilizando-a como modificadora das propriedades reológicas em laminados termoplásticos anti-ruídos aplicados por fusão à quente em estruturas para automóveis.

A aplicação de fibra de couro em laminados anti-ruído assegura um isolamento eficaz e uma ação dissipativa acústica múltipla (extinção, fonoisolante, absorvente), com uma relação favorável massa/volume; outro aspecto importante na valorização destes resíduos está na substituição do amianto, produto nocivo normalmente utilizado.

Outro estudo foi o de Okamura, H.; Shirai, K.⁶⁶, dirigido para utilização de fibras de colágeno, obtidas por desintegração de couro bovino curtido ao cromo incorporado à papel. Este material foi utilizado na formação de parte de um sistema de equipamento de som, especificamente em caixas para alto-falantes. Foi determinado que as fibras de couro ao cromo absorvem cerca de 20 % a mais que as fibras de vidro.

Ishihara, N.; Nakashiro M; Okamura, H.⁵⁴, estudaram a utilização de serragem de couro ao cromo, na forma de pequenas fibras de colágeno como material componente para composições de elastômero sintético. Este material foi examinado com relação a condutividade térmica, a absorção e despreendimento de vapor d'água, coeficiente de fricção e perda na transmissão de som. Na formulação básica, para a nova composição elastomérica, foram utilizados, simultaneamente, o copolímero estireno-butadieno, o polímero polibutadieno e a resina cumarona, nas proporções de 30, 20 e 45 phr, respectivamente. Os resultados indicaram que o material formado principalmente por pequenas fibras de colágeno poderia ser utilizado para pavimento tendo a especial qualidade de isolar o som. Estes mesmos autores, em outro trabalho ⁵³, mostraram a utilidade da raspa no preparo de composições com latex, onde foi estudada sua propriedade de isolamento acústico. A serragem de couro foi utilizada sem qualquer pré-tratamento, como neutralização ou moagem. Quando o elastômero

estireno-butadieno carboxilado (C-SBR) ou o cloreto de polivinila (PVC) foram usados na forma de latex, o composto material tinha notável qualidade quanto as pequenas mudanças de volume por absorção de água (de 32 a 42 mg/cm³, após 24 horas, para tamanhos de resíduos de couro de 8 a 20 malhas/pol², e vapor a temperatura de 60 C^o) e por compressão (de 0,05 a 0,5 mm após 10 minutos de compressão). Além do que, o material com C-SBR tinha maior habilidade de absorver som quando comparado a fibra de vidro. Este resultado indicou que o material composto poderia ser utilizado como isolante térmico e sonoro.

4 - *Componente para Materiais Celulósicos:*

Simoncini A. et al.⁹², estudaram o emprego de resíduo sólido de couro como componente para polpa de papel. Utilizaram raspas e retalhos wet-blue ou tingidos, de origem bovina ou ovinocaprino, curtidos e desfibrados. Empregaram-os na produção de cartões e, mais recentemente, em laminados . Este estudo se fez necessário devido a situação geográfico-econômica da Itália, sua carência em matérias primas celulósicas, e sua necessidade de valorizar a possibilidade de emprego de tais resíduos, como papel para embalagens (polpa semi-artifícal). Em termos econômicos, pode-se utilizar convenientemente fibras refinadas de couro ao cromo até 10-15 % .

Okamura, H.; Shirai, K.⁶⁷, realizaram estudos básicos para a produção de papelão a partir de couro ao cromo . Utilizaram sobras de couro da etapa de divisão e de rebaixe tratadas, mantendo o pH em torno de 5,4. Em seguida, o material foi seco e desintegrado, obtendo-se 52 % de fibras de colágeno com comprimento de 2 cm, 31 % com comprimento menor que 1 cm , 8 % de lascas e 9 % de perdas. Somente as frações com menos de um centímetro foram utilizadas para produção de papelão de couro. Também foi empregado serragem de couro ao cromo, que por apresentar alta porcentagem de ácido livre e pH baixo, foi lavada e neutralizada. O pH da serragem subiu para 4,4 - 5,0. O material foi então desidratado em uma centrífuga e usado,

posteriormente, como material para confecção do papelão. Outros materiais utilizados na formulação foram polpa de algodão e de papel kraft. Os ligantes empregados foram: um etil-acrilato, não-reativo, e látex de butadieno-acrilonitrila, reativo.

Foram realizados ensaios que mostraram que é possível adicionar até 60 a 80 % de fibras de couro ao cromo às polpas de algodão ou papel kraft.

5 - Carga Para Composições Poliméricas

Hozan, E; Nakashiro, M.⁵², estudaram a utilização de pó de couro como material de enchimento para resinas a base de uréia. Os resultados indicaram que a melhor proporção da mistura pó de couro/resina é de 20 % em peso. Mostraram, também, que é possível trabalhar a temperatura de moldagem de 155°C, melhorando a tensão de ruptura e a resistência a flexão dos artigos moldados, neutralizando, previamente, a acidez do pó de couro, com Na_2SiO_3 e NaOH .

Simoncini, A. et al.⁵³, afirmam que é possível utilizar resíduos sólidos de couro como componentes em misturas de elastômeros. Os resíduos utilizados foram retalhos de couro ao cromo tingidos, raspas ao cromo e sobras do curtimento ao óleo, incorporados à borracha natural, obtidos por compressão, em prensa industrial de estampagem. Os manufaturados podem ser empregados em artigos para utilizações predominantemente estáticas, como tapetes para automóveis ou laminados para pisos; ou dinâmicos como solas e saltos para calçados. As características mecânicas dos manufaturados não decaem apreciavelmente em um ano após a vulcanização, o que faz supor que a presença de cromo na fibra não induz efeito secundário de despolimerização ou envelhecimento. Nos ensaios específicos para solados os autores não utilizaram a raspa de couro ao cromo em suas comprovações. Embora afirmem, genericamente, que é possível utilizá-la para tais fins.

6 - Produtos Têxteis:

Comte, P.²¹, estudou o emprego de resíduos de couro curtidos na confecção de produtos têxteis mediante:

- trituração e desfibrilação dos resíduos de couro secos, controlando o comprimento de corte das fibras;
- mistura dessas últimas com fibras sintéticas;
- asperagem, formação, superposição de camadas, e sua ligação por agulhagem, ou, com o método costura-tricotagem, tipo "Maliwatt", desenvolvido pelo Centro Técnico do Couro de Lyon, França.

Segundo o autor os materiais obtidos possuem grande parte das propriedades mecânicas das fibras sintéticas exigidas para as seguintes utilizações: palmilhas, forros, cabedais de calçados, artigos de couro, móveis e mesmo revestimento mural.

Neste mesmo trabalho, o autor afirma que as propriedades absorventes do couro, em relação à água, já são bem conhecidas mas, as propriedades de absorção de compostos orgânicos, como solventes, não o são. Afirma, que um estudo realizado pelo Instituto Francês do Petróleo levou à elaboração de um produto utilizável para a limpeza de solos industriais, que apresenta um certo número de características importantes: capacidade suficiente de absorção (de 250 a 300 %); polivalência de uso; ausência de toxidez; o produto não é abrasivo nem escorregadio; dificilmente inflamável, mas podendo ser destruído por incineração após saturação; e, sobretudo, o seu custo é aceitável.

A fabricação do produto a partir de resíduos de rebaixe úmidos comporta as seguintes etapas:

- secagem dos resíduos a uma taxa de umidade inferior a 10 %;
- trituração a uma granulometria inferior a 5 mm;
- mistura de couro com pó de borracha numa proporção, por exemplo, de 70-30, para diminuir a aderência ao solo por colagem;
- acondicionamento em sacos ou pallets.

Tal produto, concebido para a limpeza regular dos pisos industriais molhados por óleo ou hidrocarburetos, se destina

principalmente às indústrias metalúrgicas, mecânicas e mesmo às indústrias eletrônicas. Este produto, também, pode ser usado para absorver óleo combustível ou gasolina em depósitos, garagens e postos de abastecimento.

Manzo, G.; Fedele, G.; Simoncini, A⁵⁷, estudaram a possibilidade de utilizar pó de couro ao cromo como meio adsorvente para cloretos, agentes engraxantes, tensoativos, taninos sintéticos (ácido fenolsulfônico), taninos vegetais e os corantes. Este estudo mostrou que dos citados, os cloretos são adsorvidos através de pura e simples troca iônica; os demais são retidos através de ligações de tipos diversos.

7 - Aterros:

De acordo com Dexheimer, M. A.³¹, a deposição de resíduos sólidos oriundo do processo de curtimento, no Brasil é alternativa mais usada. Esta destinação prevê um estudo geológico da área, de modo a se conhecer os possíveis efeitos sobre o solo, em decorrência da incidência de chuvas e do tempo.

Estudo realizado por Rodrigues, A. et al., 1993, mostra os critérios técnicos para disposição destes resíduos, adotados pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental - FEPAM, na avaliação de projetos de utilização em solos agrícolas. O trabalho tem por objetivos evitar a degradação das propriedades físicas e químicas do solo e a contaminação da cadeia alimentar, bem como a poluição de mananciais e cursos d'água, além de promover o aproveitamento potencial dos resíduos como fertilizantes e/ou corretivo do solo.

A opção pela deposição dos resíduos sólidos foi a alternativa apresentada à FEPAM pela Usina de Tratamento de Resíduos UTRESA S/A, através da qual 15 empresas de Estância Velha (RS), se cotizaram para adquirir a área de 35 hectares destinada à eliminação dos dejetos. As valas de deposição do lodo, impermeabilizadas com grossas mantas de PVC, deverão ser monitoradas por um laboratório especialmente contratado pela Utresa, evitando riscos de contaminação do lençol freático. A área adquirida tem capacidade para receber os resíduos sólidos

provenientes das empresas cotizadas por um espaço de tempo que pode variar entre 10 a 14 anos. Para Fisch a deposição de resíduos sólidos altera as condições primárias de uso e locação das áreas aterradas. isto porque, segundo ele, a fermentação da matéria orgânica concentrada no lodo se dá em condições anaeróbicas, o que implica a produção de gás metano e um conseqüente mau cheiro. Ruppenthal, afirma, ainda, que o aterro de resíduos industriais perigosos (ARIPs) é a solução prática mais razoável apresentada até o momento para a destinação de rejeitos contaminados com cromo (CURTUMES..., 1991²⁵).

2.5 - MATERIAS PRIMAS PARA SOLADO ELASTOMÉRICO:

Conforme Babbit, R.¹⁴, até o ano de 1968, a maioria dos saltos e solados eram moldados e curados por compressão, sendo o cloreto de polivinil, o PVC, o polímero que apresentava o melhor desempenho. O polímero de poliuretano expandido tornou os solados e saltos mais leves. Compostos de etileno vinil acetato (EVA) competem com coloridos variados de células expandidas, e são, também, leves.

O elastômero de estireno-butadieno é um dos principais polímeros utilizados, frequentemente em blendas com polibutadieno fornecendo uma adicional resistência à abrasão e melhorando as propriedades à baixa temperatura. Borracha natural e poliisopreno sintético são mais usados em saltos, em geral em blendas com o copolímero de estireno-butadieno ou polibutadieno. Cloroprenos e nitrílicas são usadas quando a resistência ao óleo é exigida.

Entre as cargas de reforço empregadas em artefatos elastoméricos, destaca-se o negro-de-fumo. Todavia, no caso da composição para solados, há sérios inconvenientes na sua utilização. Em primeiro lugar, a maioria dos solados são de cores claras e, portanto, incompatíveis com o negro-de-fumo. Por outro lado, mesmo nos solados escuros, o seu emprego é restringido pelo problema de manchas e riscos pretos que provoca em pisos claros;

Por isso, em geral, é usado apenas como pigmento. Como alternativa técnica para o reforço, sem os inconvenientes citados, tem-se as cargas brancas, particularmente a sílica, e alguns silicatos, como o sílico-aluminato de sódio.

A qualidade de solas e saltos pode ser avaliada por ensaios de resistência ao desgaste e ao rasgamento. Também é importante que a dureza, a flexibilidade e a cor de um dado produto seja controlado, bem como sua adesão.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - PREPARO DA COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA:

O presente trabalho visa estudar a influência de adições de serragem de couro ao cromo, como carga em uma composição elastomérica que contem o copolímero estireno - butadieno em sua formulação básica. A variável neste estudo é a concentração de carga utilizada. Para tanto formulou-se um composto com dez produtos cuja funções serão descritas a seguir:

A composição está expressa em unidades de phr, partes por 100 de elastômero.

COMPOSIÇÃO	phr
SBR 1502	100,00
Ácido esteárico	2,00
ZnO	5,00
Anti-oxidante	1,00
Sílica	30,00
DEG	1,50
Unilene A-80	10,00
MBTS	1,50
TMTD	0,50
Enxofre	1,80
	<hr/>
	153,30

A mistura dos componentes da formulação básica foi realizadas em misturador fechado (bambury), com volume útil de 25 litros, em estágio único, durante 4 minutos, com o sistema de aceleração adicionado no último minuto.

3.1.1 - PRODUTOS E SUAS FUNÇÕES PRINCIPAIS

3.1.1.1 - ELASTÔMERO SBR 1502

É um copolímero de estireno butadieno, obtido por polimerização em emulsão à frio, muito utilizado em composições elastoméricas para solados por apresentar boas propriedades físicas. É empregado em artefatos de cor clara e não manchante ou ainda em artigos que, quando em serviço, necessitem estar em contato com superfície coloridas que não possam ser manchadas. É o componente básico desta formulação.

3.1.1.2 - ÁCIDO ESTEÁRICO

Tem a função de ativar os aceleradores em composições elastoméricas. É usado conjuntamente com óxido de zinco, servindo para aumentar a velocidade de vulcanização.

3.1.1.3 - ÓXIDO DE ZINCO:

Composto utilizado como ativador de aceleradores em composições elastoméricas, conjuntamente com ácido estárico.

3.1.1.4 - ANTI-OXIDANTE

É o tipo de composto que protege o elastômero de agentes catalisadores do envelhecimento, como o oxigênio, evitando assim sua degradação bem como aparecimento de manchas. É inerte e não reativo com os demais componentes da mistura. O anti-oxidante empregado foi o Banox-S, que é um fenol estirenado, substância que reage com o agente agressor, impedindo sua ação.

3.1.1.5 - SILICA PRECIPITADA

Dióxido de silício com partículas primárias da ordem de 20 a 30 nm formando agregados coesos e indestrutíveis com diâmetro compreendido entre 80 e 200 nm. Devido à grande área superficial por unidade volumétrica, é utilizada como carga de reforço. A sílica empregada foi o Sicosil 45.

3.1.1.6 - DIETILENOGLICOL

Líquido incolor higroscópico, não corrosivo e ligeiramente viscoso. Ativador específico em formulações que contenham sílica precipitada e óxido de zinco afim de impedir a interação sílica-zinco e assim auxiliar na ativação. Age, também, como lubrificante.

3.1.1.7 - UNILENE A-80

Como plastificante de ação física foi usado a resina hidrocarbônica de petróleo UNILENE A-80, que apresenta-se em forma de pastilhas cujas dimensões variam de 15 a 20 mm. É utilizada em composições elastoméricas para facilitar a dispersão dos componentes, principalmente as cargas, propiciando a diminuição da viscosidade da mistura.

3.1.1.8 - MBTS (DI-2-BENZOTIAZOL DISSULFETO)

Acelerador, classificado como sendo de ação rápida, pertencente ao grupo dos mercaptos, de uso geral, não manchante.

3.1.1.9 - TMTD (DISSULFETO DE TETRAMETILTIOURÁ)

Acelerador de reticulação de ação muito rápida, classificado como um ultra acelerador e doador de enxofre, usado extensivamente em compostos que necessitam resistência ao calor e como ativador para acelerador do tipo tiazóis.

3.1.1.10 - ENXOFRE

Agente de reticulação, substância que na presença de calor promove ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero.

Informações sobre características e fornecedores das matérias primas utilizadas na formulação básica estão descritos no anexo B.

3.1.2. PREPARO E INCORPORAÇÃO DA CARGA DE ENCHIMENTO

Foram realizados ensaios preliminares afim de analisar a amostra de serragem de couro ao cromo utilizada, bem como, prepará-la para incorporação à composição elastomérica.

3.1.2.1 - ORIGEM E TRATAMENTO PRELIMINAR

A serragem utilizada provem da operação de rebaixamento do couro, que ocorre durante a etapa de acabamento no processo de curtimento da pele ao cromo. Este material sofreu desfibramento, em moinho de martelo, e refinamento em moinho de disco (Ver anexo C). Estas etapas foram realizadas na empresa Gaspar & Cia Ltda, localizada em Novo Hamburgo (RS), que gentilmente forneceu os resíduos para este trabalho.

Antes de ser incorporado à composição elastomérica básica o resíduo permaneceu em estufa, a 70° C, durante 8 horas consecutivas.

3.1.2.2. INCORPORAÇÃO DA CARGA AO COMPOSTO ELASTOMÉRICO

A incorporação da carga foi realizada em misturador aberto (descrito no anexo C). À composição elastomérica básica foram adicionados 0, 25, 50 e 75 phr de serragem de couro, como carga de enchimento.

Cada composição recebeu uma referência específica em função da concentração de serragem utilizada.

Amostras recolhidas aleatoriamente, para cada mistura, foram identificadas com as letras A, B ou C, ao final da referência.

Tabela 5 - Referências das composições elastoméricas em função das concentrações de serragem de couro

CONCENTRAÇÃO DE CARGA NA COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA	REFERÊNCIAS		
	(Amostra A)	(Amostra B)	(Amostra C)
0 phr DE CARGA	1000A	1000B	1000C
25 phr DE CARGA	1025A	1025B	1025C
50 phr DE CARGA	1050A	1050B	1050C
75 phr DE CARGA	1075A	1075B	1075C

A mistura dos componentes, bem como a incorporação da serragem à composição elastomérica, foi realizado à nível de produção, nas Borrachas Franca S.A., localizada em São Leopoldo (RS). Esta empresa, também, forneceu todos os materiais da formulação básica.

3.1.3. MOLDAGEM E VULCANIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Nesta operação, destinada a reticular e ao mesmo tempo dar a forma dimensional do corpo de prova, foram utilizados três diferentes tipos de moldes, abaixo descritos:

MOLDE N^o 1:

Com dimensões de (150x150x2) mm³ foi utilizado para vulcanizar corpos de prova para os ensaios de: tração, resistência à flexão contínua, abrasão pelo método do PFI, adsorção de água, resistência ao rasgamento e ao descolamento.

MOLDE N^o 2:

Com dimensões de (28,5 ± 0,5) mm de diâmetro e (12,5 ± 0,5) mm foi utilizado para vulcanizar corpos de prova para o ensaio da deformação permanente por compressão.

MOLDE N^o 3:

Foi utilizada uma matriz em forma de disco cilíndrico, com diâmetro interno de (6 ± 0,05)mm e altura de 6 mm. Neste molde foram produzidos os corpo de prova para o ensaio de resistência à abrasão e massa específica.

Para vulcanização, em todos os tipos de moldes, foi utilizada prensa à vapor, à temperatura de 165 ±₀² °C (Ver anexo C).

A moldagem obedeceu a seguinte ordem:

1 - Alimentou-se a câmara de carga do molde com a quantidade adequada de mistura.

2 - Ajustou-se o macho sobre a carga.

3 - Procedeu-se a prensagem, com pressão de 0,61 MPa (88 lbf/pol²).

A moldagem e vulcanização dos corpos de prova foram realizadas nos laboratórios da Borrachas Tipler Ltda, localizada em São Leopoldo (RS).

3.2. ANÁLISES E ENSAIOS DOS PRODUTOS

Não foram analisados os produtos empregados na formulação elastomérica básica devido a falta de condições, frente a complexidade de ensaios envolvidos. Entretanto, os produtos comerciais utilizados trabalham no sistema de qualidade assegurada. No anexo C, encontram-se as análises e características dos produtos fornecidos pelos próprios fabricantes.

Quanto a serragem de couro, as principais características, determinadas no Departamento de Química da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul - CIENTEC (anexo D), foram:

- Determinação de cromo total, preparo e ataque da amostra, segundo NB-3014, e análise por absorção atômica;
- Gordura, por extração com éter de petróleo, durante 8 horas, em extrator Soxhlet;
- pH, por potenciometria, segundo NB-2987;
- Granulometria nas peneiras Tyler, de 10, 16, 35, 65, 100 e 200 mesh.

3.3. ENSAIOS NAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS

Os ensaios realizados na fase de *Análise de Processo* da composição elastomérica não-vulcanizada, reproduzem o comportamento do material quando na presença das forças de cisalhamento, impostas durante as operações de mistura, prensagem e vulcanização. Estes ensaios asseguram um processamento uniforme e uma reticulação perfeita.

A segunda fase de ensaios objetiva a análise das *Propriedades Fundamentais* do elastômero frente às diferentes concentrações da carga presentes na composição, como ensaio de tração (módulo, tensão de ruptura e alongamento), dureza, antes e após envelhecimento e deformação permanente por compressão.

Também, são analisadas as *Propriedades em Serviço*. Estes ensaios, executados nas composições que apresentaram melhor

desempenho na etapa anterior, mostram o desempenho do material quando utilizado em composições elastoméricas para solados compactos, como resistência ao rasgamento, à flexão contínua, à abrasão e ao descolamento.

A descrição de todos equipamentos e produtos empregados nos ensaios encontram-se no Anexo C.

3.3.1. - ANÁLISE DE PROCESSO

3.3.1.1 - VISCOSIDADE MOONEY:

Este ensaio foi realizado conforme norma ASTM D 1646-90.

3.3.1.1.1 - Descrição:

No ensaio em *Viscosímetro Mooney* avalia-se a resistência ao cisalhamento da composição elastomérica, não-vulcanizada.

A viscosidade está diretamente ligada a massa molecular do polímero. Quanto maior seu valor, maior será a dificuldade em processá-lo.

3.3.1.1.2 - Corpo de Prova:

Foram preparadas três amostras por composição, identificadas por A, B e C.; de cada amostra foi retirado um corpo de prova, utilizado nos ensaios. Cada corpo de prova constituía-se de duas peças em forma de disco, com (27 ± 3) gramas da composição elastomérica não-vulcanizada.

3.3.1.1.3 - Expressão dos resultados:

O resultado da determinação de Viscosidade Mooney, para cada amostra A, B ou C, foi apresentado sob a seguinte forma: se o resultado, por exemplo, fosse 50, seria: 50 MS 1 + 4 (100°C)

onde:- 50 M, indica unidade, 50 unidades Mooney.

- S, indica o tipo de rotor utilizado (S = small)
- 1, tempo de pré-aquecimento (min)
- 4, tempo contado após a partida do rotor
- 100 °C, temperatura de ensaio

O resultado final foi a mediana dos valores encontrados entre as três amostras A, B e C, em cada composição.

3.3.1.2 - ENSAIO REOMÉTRICO:

Este ensaio foi realizado conforme ASTM D 2084-81

3.3.1.2.1 - Descrição:

Este método é usado para determinar as características de processamento e de vulcanização da composição elastomérica.

Através de ensaio em *Reômetro*, determina-se os *Tempos Necessários para Vulcanização*:

- *Tempo de Vulcanização Incipiente ou Pré-vulcanização T_{s1}* : É o tempo necessário para elevar a viscosidade de 3 unidades a partir da viscosidade mínima, utilizando-se rotor pequeno.

- *Tempo de Ótimo de Vulcanização T_{90}* : É definido como o tempo necessário para elevar a viscosidade em 18 unidades, a partir da viscosidade mínima, utilizando-se rotor pequeno.

- *Índice de Vulcanização ou scorch*: É a diferença entre o tempo de vulcanização e a vulcanização incipiente.

3.3.1.2.2 - Corpo de Prova:

Foram preparadas três amostras por composição, identificadas por A, B e C. De cada amostra foi retirado um corpo de prova para ser utilizado no ensaio. Cada um deles no formato de disco, de 30 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura, continha cinco gramas da composição elastomérica não-vulcanizada.

3.3.1.2.3 - Expressão dos resultados:

A característica de cura em reômetro foi apresentada sob a seguinte forma:

$$T_{90} = (MH - ML) 0,9 + ML$$

Onde: - T_{90} , indica o tempo ótimo de vulcanização

- MH, indica o torque máximo

- ML, indica o torque mínimo

O tempo ótimo final de vulcanização foi a mediana dos valores encontrados nas três amostras A, B e C em cada composição.

3.3.2. ENSAIOS DAS PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

3.3.2.1 - ENSAIO DE DUREZA:

Este ensaio foi realizado conforme NBR 7318/1982, utilizando-se durômetro Shore A.

3.3.2.1.1 - Descrição:

É a resistência que o elastômero vulcanizado oferece à penetração de um corpo de forma determinada, sob uma carga de compressão definida.

3.3.2.1.2 - Corpo de Prova:

Foram utilizados cinco corpos de prova para cada amostra. Foram preparadas três amostras por composição, identificadas por A, B e C. Em cada corpo de prova realizou-se a medição em três pontos distantes entre si, no mínimo, 5 mm.

3.3.2.1.3 - Expressão dos resultados:

O valor do ensaio de dureza, por corpo de prova, é a média das leituras realizadas nos três pontos marcados.

A determinação do valor final do ensaio é a mediana das cinco determinações efetuadas, para cada uma das composições.

3.3.2.2 - ENSAIO DE DUREZA APÓS ENVELHECIMENTO:

O envelhecimento acelerado em estufa foi realizado conforme NBR 6565/1982. Enquanto que, para o ensaio de Dureza, foi utilizada a NBR 7318/1982.

3.3.2.2.1 - Descrição:

O envelhecimento acelerado em estufa consiste em submeter os corpos de prova à exposição por (70 ± 2) horas, à temperatura de 70°C , em presença de ar. Após decorrido um intervalo, mínimo de 24 horas, executa-se o ensaio de dureza, conforme procedimentos já descritos no item 3.3.2.1.

3.3.2.2.2 - Corpo de Prova:

Idem ao 3.3.2.1.2

3.2.4.4 - Expressão dos Resultados:

A determinação do ensaio de dureza após envelhecimento é idêntica ao descrito no item 3.3.2.1.3. Porém, a expressão dos resultados é dada pela diferença de unidades entre o valor da dureza após o envelhecimento e o valor sem envelhecimento.

$$V = E - 0$$

Onde: V, variação da dureza
E, valor da dureza após envelhecimento
O, valor da dureza original

3.3.2.3. ENSAIO DE TRAÇÃO:

Este experimento foi baseado na ASTM D 412/87, método A.

3.3.2.3.1 - Descrição:

3.3.2.3.1.a - MÓDULO:

Força, por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para distendê-lo a um determinado alongamento, no caso, foi realizado a 200% .

3.3.2.3.1.b - TENSÃO DE RUPTURA:

Força, por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para rompê-lo.

3.3.2.3.1.c - ALONGAMENTO À RUPTURA:

É o alongamento entre dois traços de referência marcados no corpo de prova, distantes 25 mm entre si, e produzido pela aplicação de uma força. Neste ensaio foi determinado apenas o alongamento no momento da ruptura.

3.3.2.3.2 - Corpo de Prova:

Foram preparadas três amostras por composição, identificadas por A, B e C. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada amostra.

Os corpos de prova, com forma de halteres e cortados no

sentido da grã do tapete, tinham espessura de $(2,0 \pm 0,2)$ mm e largura de $(6,0 \pm 0,5)$ mm, foram marcados na parte mais estreita com dois traços de referência, distantes 25 mm entre si.

3.3.2.3.3 - Expressão dos Resultados:

3.3.2.3.3.a - Módulo:

Calculou-se o valor do módulo utilizando-se a seguinte expressão:

$$M(x) = F / A_0$$

Onde:- $M(x)$, módulo a x % de alongamento, em MPa

- F , força correspondente a x % de alongamento, em N.

- A_0 , área da seção transversal inicial do corpo de prova, em mm^2

O resultado foi expresso especificando-se qual alongamento foi utilizado.

3.3.2.3.3.b - Resultados de Tensão de Ruptura:

Calculou-se a área (mm^2) da seção transversal inicial de cada corpo de prova através da seguinte fórmula:

$$A_0 = E \times L$$

Onde:- A_0 , área da seção transversal inicial, em mm^2

- E , espessura do corpo de prova (é a média de três pontos: um no meio e dois nas pontas)

- L , largura do corpo de prova

Calculou-se o valor da Tensão de Ruptura através da seguinte expressão:

$$\sigma_{\text{máx}} = F_{\text{máx}} / A_0$$

Onde: - $\sigma_{\text{máx}}$, tensão de ruptura do corpo de prova, em MPa

- $F_{\text{máx}}$, força máxima no momento da ruptura, em N

- A_0 , área do corpo de prova, em mm^2

3.3.2.3.3.c - Alongamento:

Determinou-se o resultado, para cada corpo de prova, diretamente através da leitura em régua milimetrada, no momento da ruptura do corpo de prova.

As expressões dos resultados para os ensaios de tensão de ruptura, módulo e alongamento, por composição, é a mediana das cinco determinações efetuadas.

E o resultado final, de cada ensaio, é a mediana dos cinco valores obtidos para as três amostras.

3.3.2.4. ENSAIO DE TRAÇÃO APÓS ENVELHECIMENTO:

O envelhecimento acelerado em estufa foi realizado conforme NBR 6565/1982. Enquanto que, para o ensaio de tração, foi utilizada ASTM D412/87, método A.

3.3.2.4.1 - Descrição:

O envelhecimento acelerado em estufa, conforme descrevemos anteriormente, consiste em submeter os corpos de prova à exposição por (70 ± 2) horas, à temperatura de 70°C , em presença de ar. Após decorrido um intervalo, mínimo de 24 horas, executa-se o ensaio de tração, conforme procedimentos já descritos no item 3.3.2.3 .

3.3.2.4.2 - Corpo de Prova:

Idem ao 3.3.2.3.2

3.3.2.4.3 - Expressão dos resultados:

O cálculo dos resultados dos ensaios de tensão de

ruptura, módulo e alongamento são idênticos aos descritos nos itens 3.3.2.3.3. a, b e c. Entretanto, o resultado do ensaio de envelhecimento deve ser expresso conforme:

$$V (\%) = \frac{E - O}{O} \times 100$$

onde: - V, variação percentual relativa a amostra original
- E, valor após envelhecimento
- O, valor original

Observação: O valor negativo indica que a composição original apresenta um valor maior, que a composição envelhecida.

3.3.2.5. DEFORMAÇÃO PERMANENTE POR COMPRESSÃO (DPC):

Este ensaio foi realizado conforme NBR 10025, procedimento B.

3.3.2.5.1 - Descrição:

Deformação permanente à compressão sob carga constante é a deformação percentual residual da altura do corpo de prova relativamente à altura original, medida certo tempo após a remoção do corpo de prova do dispositivo de ensaio, no qual foi submetido a uma deformação constante $(2,8 \pm 0,05)$ MPa, durante 72 horas e temperatura de 70°C.

3.3.2.5.2 - Corpo de Prova:

Foram utilizados dois corpos de prova por amostra. Foram preparadas três amostras por composição, identificadas por A, B e C. Cada corpo de prova, em forma de disco cilíndrico, tinha inicialmente $(12,5 \pm 0,5)$ mm de espessura, e, $(28,5 \pm 1,0)$ mm de diâmetro.

3.3.2.5.3. Expressão dos Resultados:

O valor da deformação permanente à compressão, em percentual, foi calculado através da seguinte fórmula:

$$DPC = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100$$

- Onde: - DPC, deformação permanente à compressão
- h_0 , espessura inicial do corpo de prova
- h_2 , espessura final do corpo de prova, medida 30 minutos após o ensaio.
- h_1 , espessura do espaçador

O resultado, para cada amostra A, B e C foi a média encontrada entre os dois corpos de prova. O resultado final, para cada composição, foi a mediana dos resultados encontrados por amostras.

3.3.3. ENSAIOS DE PROPRIEDADES EM SERVIÇO

3.3.3.1. RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

Este ensaio foi realizado conforme DIN 53 507.

3.3.3.1.1 - Descrição:

A resistência ao rasgamento contínuo perpendicular à superfície é a força, por unidade de espessura, necessária para continuar o rasgamento de um corte inicial, previamente feito no corpo de prova, em direção perpendicular à força aplicada.

Este teste é muito importante para os soldados pois permite concluir se o soldado terá tendência a quebrar ou sofrer um rasgamento no caso de uma danificação em sua superfície.

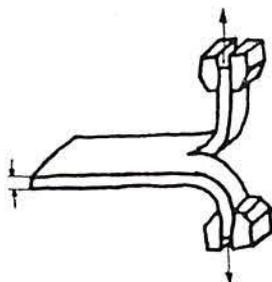


Figura 5 - Posição do corpo de prova no extensômetro

3.3.3.1.2 - Corpo de Prova

Este ensaio foi realizado com as composições 1025 e 1050. Para cada composição foram ensaiados seis corpos de prova retangulares, nas dimensões de (100 x 15) mm, com $(2,0 \pm 0,2)$ mm de espessura, todos preparados no molde número um. Para cada placas vulcanizada foram escolhidas duas direções, perpendiculares entre si, identificadas por A e B, escolhidas aleatoriamente. De cada direção foram retirados três corpos de provas.

3.3.3.1.3 - Expressão dos Resultados:

Determinou-se o valor da resistência ao rasgamento contínuo perpendicular à superfície, dos corpos de prova, em N/mm, através da seguinte expressão:

$$CR = \frac{C}{e}$$

Onde: - CR, carga de rasgamento.

- C, carga máxima de rasgamento, em N.

- e, espessura, em mm.

A resistência ao rasgamento contínuo perpendicular à superfície foi determinada pela média calculada entre os resultados finais obtidos para cada corpo de prova, levando-se em conta as devidas direções.

3.3.3.2. RESISTÊNCIA A FLEXÕES CONTÍNUAS:

Este ensaio foi realizado conforme DIN 53543, item 6.3 baseada no aparelho de Mattia.

3.3.3.2.1 - Descrição:

Este ensaio destina-se à avaliação da resistência do material à formação de rasgos a partir de um corte inicial em solicitação dinâmica de flexão contínua.

3.3.3.2.2 - Corpos de Prova:

Foram ensaiados seis corpos de prova, nas dimensões de (20 x 145) mm, todos retirados das placas vulcanizadas no molde número um. Nas placas foram escolhidas duas direções, perpendiculares entre si, identificadas por A e B, escolhidas aleatoriamente. De cada direção foram retiradas três corpos de prova. Este ensaio foi realizado com as composições 1025 e 1050.

A fim de promover condições aproximadamente às reais, os corpos de prova são colados a um material de palmilha específico.

3.3.3.2.3 - Expressão dos Resultados:

Os corpos de prova foram examinados a cada 1000, 4000 e, a partir daí, a cada 5000 ciclos até alcançar 30 000 flexões, medindo-se o tamanho do perfuro inicial, com paquímetro, e, analisando-se quanto a formação de rasgos. A medição do corte foi feita com o corpo flexionado.

3.3.3.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA:

Este ensaio foi realizado conforme ASTM D 297-90, que prescreve o método de ensaio para execução da determinação da massa específica, pelo método hidrostático.

3.3.3.3.1 - Descrição:

Chama-se densidade absoluta ou massa específica de uma substância o quociente entre a massa e o volume ocupado por uma porção material.

3.3.3.3.2 - Corpos de Prova:

Foram ensaiados três corpos de prova, para cada composição.

3.3.3.3.3 - Expressão dos Resultados:

Para o cálculo da massa específica foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\mu = \frac{CP}{CP - (CPGW - GW)}$$

Onde: μ = massa específica, expressa em g/cm³

CP = massa do corpo de prova no ar

CPGW = massa do corpo de prova mais o gancho dentro da água

GW = massa do gancho na água

O resultado final para cada composição foi a média aritmética encontrada.

3.3.3.4. RESISTÊNCIA À ABRASÃO:

Este ensaio foi realizado conforme DIN 53516.

3.3.3.4.1 - Descrição:

Denominamos resistência à abrasão, a resistência que um material opõe ao desgaste, quando em contato com uma superfície móvel e abrasiva. Neste método, o desgaste é verificado pela perda de volume, o qual é determinado mediante atrito de um corpo de prova sobre uma lixa padrão, cuja intensidade de desgaste é aferida em relação ao desgaste de uma borracha padrão.

3.3.3.4.2 - Corpo de Prova:

Este ensaio foi realizado com as composições 1025 e 1050. Foram ensaiados seis corpos de prova, para cada composição, com diâmetro de $(16 \pm 0,05)$ mm e espessura de 6 mm.

3.3.3.4.3 - Expressão dos Resultados:

O valor dos resultados é expresso em mm^3 , através da seguinte fórmula:

$$D = \frac{200 \cdot \bar{m}}{i \cdot d}$$

Onde: D = Abrasão em mm^3

\bar{m} = média das perdas de massa, encontrada nos seis corpos de prova, em mg

i = índice real de desgaste da lixa

d = massa específica do material

3.3.3.5. RESISTÊNCIA À ABRASÃO - MÉTODO PFI

O Instituto de Ensaio e Pesquisas para Fabricação de Calçados de Pirmasens - PFI, Alemanha, verificou que a

elasticidade e a dureza dos materiais para solados tem uma influência muito grande sobre a abrasão durante o uso do sapato. O ensaio de abrasão, conforme DIN 53516, não sofre influência destas propriedades.

Por este motivo o PFI desenvolveu uma máquina de abrasão, a qual leva em consideração a elasticidade e a dureza do material. Esta máquina reproduz aproximadamente os movimentos que o pé faz ao caminhar, e em função disso podemos comparar a abrasão do material em estudo à produtos bem distintos tais como sola de couro, PVC, TR, EVA, etc., tirando-se conclusões bastante exatas em relação ao comportamento do material do solado durante o uso do calçado.

3.3.3.5.1 - Descrição:

O teste de abrasão especial, método PFI, determina a resistência de um material ao desgaste por atrito. A determinação é feita em termos de espessura perdida durante o ensaio, sendo esta, determinada mediante atrito de um corpo de prova sobre uma lixa, em um abrasímetro.

3.3.3.5.2 - Corpo de Prova:

Este ensaio foi realizado com as composições 1025 e 1050. Foram utilizados três corpos de prova de (30 x 70) mm com uma espessura de $(5 \pm 0,1)$ mm, por composição elastomérica. A espessura dos corpos de prova foi obtida a partir de sobreposição, colagem e lixamento das placas vulcanizados no molde número um.

3.3.3.5.3 - Expressão dos resultados:

O resultado do ensaio, expresso por centésimos de milímetro, é dado pela espessura perdida do corpo de prova. Determinou-se o valor de desgaste dos corpos de prova através dos seguintes passos:

1 - Calculou-se a variação de espessura obtida para cada um dos três pontos do corpo de prova, utilizando-se da seguinte fórmula:

$$E = e_i - e_f$$

Onde: E = Variação da espessura

e_i = espessura inicial

e_f = espessura final

- 2 - Fez-se a média dos valores da espessura obtidos para cada corpo de prova.
- 3 - Fez-se a média geral dos três corpos de prova.
- 4 - Determinou-se o índice de desgaste da lixa padrão (da mesma maneira que nos corpos de prova).
- 5 - Devido a lixa padrão ter apresentado um desgaste fora do especificado, fez-se a seguinte correção:
 - Desgaste padrão da lixa: 120/1000 ou 0,12 mm (1,2 cm).
 - Desgaste encontrado na lixa: 72/1000 ou 0,072 mm (0,72 cm).

Desgaste real no CP —————> 1,2 desgaste padrão da lixa
Desgaste encontrado no CP —————> 0,72 desgaste real da lixa

$$\text{Desgaste real no CP} = \frac{\text{Desgaste encontrado no CP} \times 1,2}{0,72}$$

3.3.3.6. RESISTÊNCIA AO DESCOLAMENTO:

O ensaio realizado conforme DIN 53293, baseado no item 5.2, peeling ou descascamento.

3.3.3.6.1 - Descrição:

Este experimento consiste na separação de duas superfícies coladas, através de dinamômetro, sendo que o sentido das forças de separação deve formar um ângulo de 180° , conforme figura abaixo.

O ensaio reproduz com maior fidelidade a descolagem que ocorre na prática, permitindo acompanhar ponto à ponto, detectando eventuais irregularidades existentes na colagem.

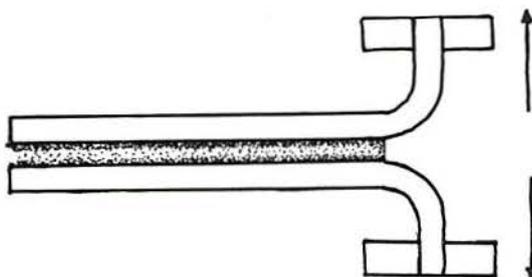


Figura 6 - Posição do corpo de prova no dinamômetro

3.3.3.6.2 - Corpos de Prova:

Este ensaio foi realizado com as composições 1025 e 1050. Foram utilizados três corpos de prova, por composição elastomérica, cada um formado, por duas superfícies, nas dimensões de $(29,7 \times 150)$ mm, coladas entre si. Cada superfície recebeu, o seguinte tratamento:

- Asperação mecânica com lixa 60
- Limpeza com tolueno
- Secagem por aproximadamente 7 minutos
- Uma demão de adesivo a base de policloropreno, em meio solvente
- Secagem natural
- Reativação a 70/90 °C
- Prensagem ,0,56 MPa (80 lbf/pol²) durante 10/15 segundos.

3.3.3.6.3 - Expressão dos resultados:

A carga de descascamento foi obtida a partir de uma análise do diagrama força-distância e a determinação da adesão média, para cada corpo de prova, expressa em N/mm, foi realizada utilizando-se a seguinte fórmula:

$$R_d = \frac{C}{l}$$

Onde: R_d = Resistência ao descascamento, N/mm

C = Carga de descascamento

l = largura do corpo de prova

O resultado final foi a média dos valores encontrados em cada composição.

3.3.3.7. ADSORÇÃO:

Devido a não existir método de ensaio de adsorção de água específica para solado, este ensaio foi realizado conforme CT5004 do Centro Tecnológico do Couro Calçados e Afins, que determina a adsorção de água em palmilhas de montagem e de reforço. Este ensaio basea-se em método desenvolvido pelo PFI - Instituto de Ensaio e Pesquisas para Fabricação de Calçados de Pirmasens - com base na norma DIN 4843.

3.3.3.7.1 - Descrição:

A adsorção de água é a propriedade que alguns materiais possuem de reter este líquido em sua estrutura física. O objetivo da realização deste ensaio, é determinar a influência da concentração da serragem de couro na adsorção de água.

3.3.3.7.2 - Corpo de Prova:

Foram utilizados três corpos de prova para cada composição, nas dimensões de (100 x 100) mm e 2 mm de espessura.

3.3.3.7.3 - Expressão dos resultados:

O valor de adsorção de água é dado em percentual (%) através da fórmula:

$$\% A_{H_2O} = \frac{P_A - P_S}{P_S} \times 100$$

Onde: % A_{H₂O} = percentual de adsorção de água

P_S² = , massa do corpo de prova seco

P_A = massa do corpo de após a adsorção de água

O valor final da adsorção de água será a média dos valores encontrados nos três corpos de prova.

4 - RESULTADOS:

4.1. ANÁLISES E ENSAIO NA SERRAGEM DE COURO AO CROMO

- Cromo Total: 3,6 % , expresso como Cr_2O_3
- Gordura: 0,5 %.
- pH: 3,4 , a 24 °C
- Granulometria:

Tabela 6 . Granulometria da serragem de couro curtido ao cromo

Peneiras	% de amostra retida
10	69,4
16	1,1
35	4,9
65	11,5
100	6,4
200	5,0
Fundo	1,7

4.2. ENSAIOS DAS PROPRIEDADES DE PROCESSAMENTO

4.2.1 - Viscosidade Mooney:

Os resultados encontrados no ensaio da viscosidade Mooney para as composições elastoméricas contendo 0, 25, 50 e 75 phr de serragem de couro, utilizada como carga de enchimento, estão demonstrados na figura 7 abaixo.

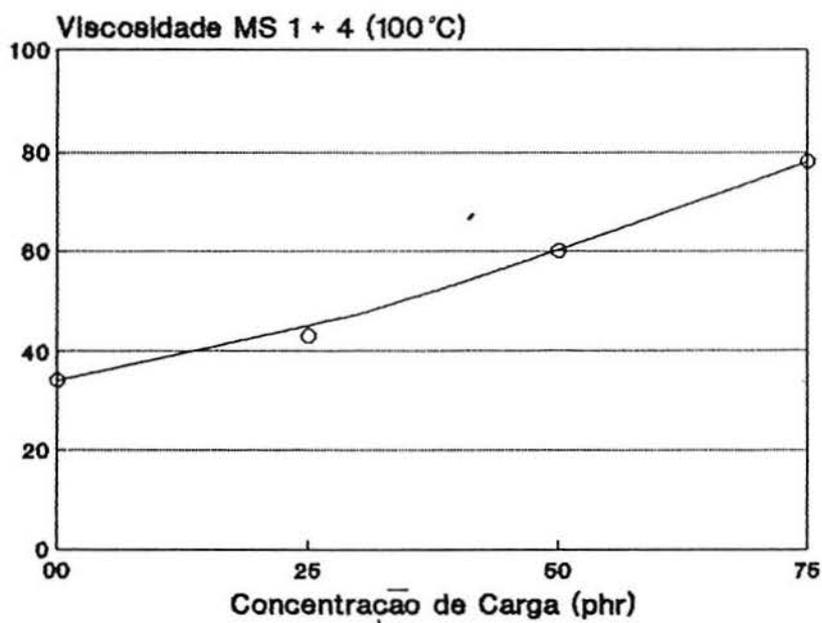


Figura 7. Curva viscosidade x concentração de serragem de couro

4.2.2 - Ensaio Reométrico

A figura 8 mostra as curvas de reométricas obtidas para as composições elastoméricas contendo 0, 25, 50 e 75 phr de serragem de couro como carga de enchimento.

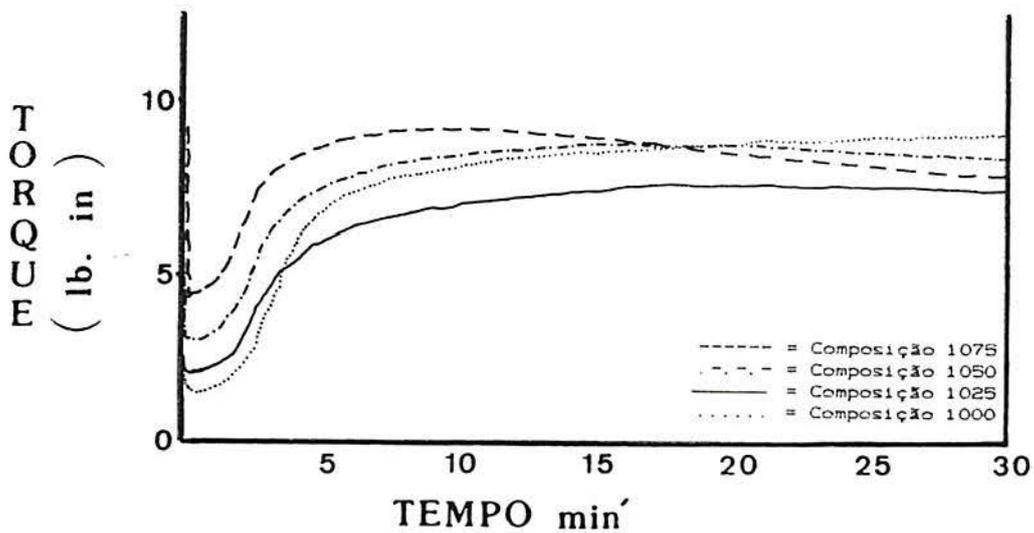


Figura 8. Curva reométrica x concentração da serragem de couro

Na tabela abaixo encontramos os dados que foram utilizados para obtenção do tempo ótimo de vulcanização. A expressão dos resultados encontra-se na descrição do ensaio reométrico (item 3.3.1.2.3.) .

Tabela 7. Tempo de vulcanização

FORMULAÇÃO	T _{s1} min	T ₉₀ min
1000 A	2.31	12.01
1000 B	2.44	12.35
1000 C	2.35	12.09
1025 A	2.28	11.24
1025 B	2.12	10.20
1025 C	2.15	10.10
1050 A	2.04	7.64
1050 B	2.00	7.64
1050 C	1.94	7.63
1075 A	1.64	4.88
1075 B	1.62	5.06
1075 C	1.81	6.04

T_{s1} = Tempo de pré-vulcanização

T₉₀ = Tempo ótimo de vulcanização

Salienta-se que, à medida que, a concentração da serragem de couro ao cromo aumenta intensifica-se a coloração verde-escuro na composição elastomérica.

Observa-se que alguns corpos de prova da composição 1075, com 75 phr de serragem de couro, apresentaram marcas de queima da carga à superfície, após a vulcanização.

4.3. ENSAIOS DAS PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

4.3.1. Ensaio de Dureza

A figura 9 apresenta o desempenho das composições elastoméricas, contendo 0, 25, 50 e 75 phr de serragem de couro na formulação, em relação a propriedade de dureza.

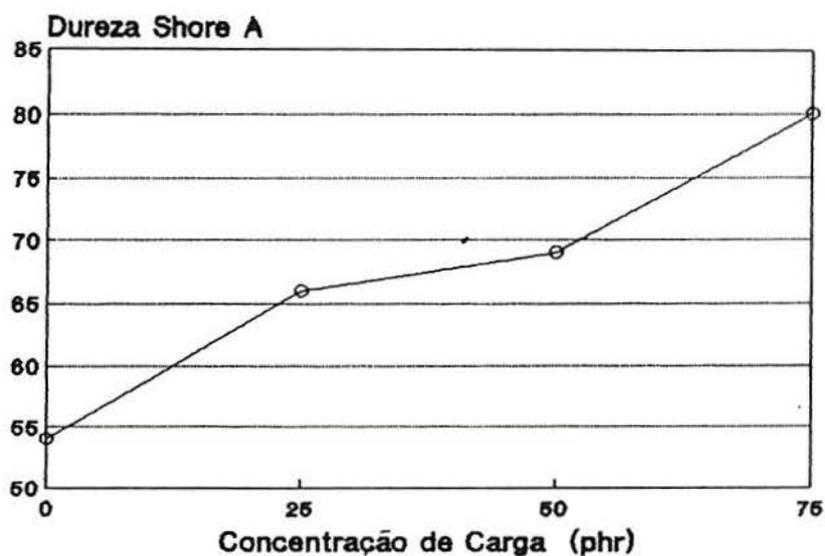


Figura 9. Dureza Shore A x concentração de serragem de couro

4.3.2. Ensaio de Dureza Após Envelhecimento

A figura 10 apresenta o desempenho das composições elastoméricas, contendo 0, 25, 50 e 75 phr de serragem de couro em relação a propriedade de dureza após ensaio de envelhecimento.

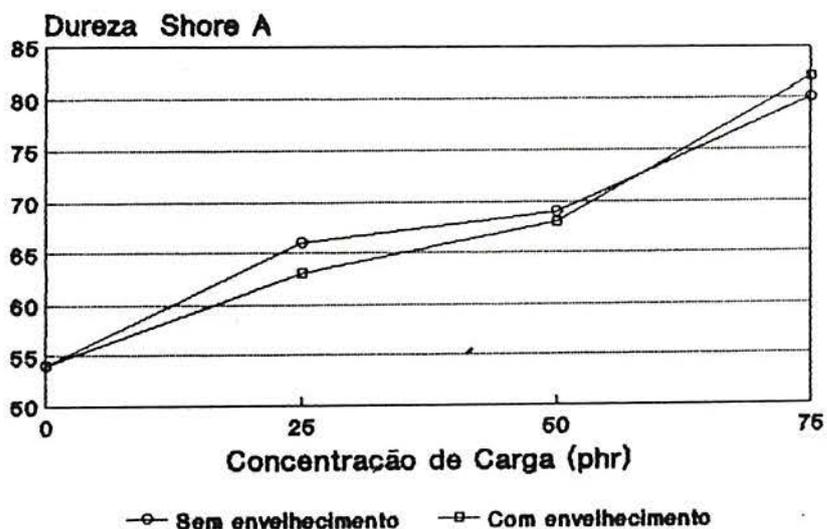


Figura 10. Dureza Shore A, após envelhecimento x concentração de serragem de couro

4.3.3. Ensaio de Tração

4.3.3.1. Módulo a 200 %:

A figura 11 mostra o módulo a 200 % em relação ao aumento da concentração de serragem de couro na composição elastomérica.

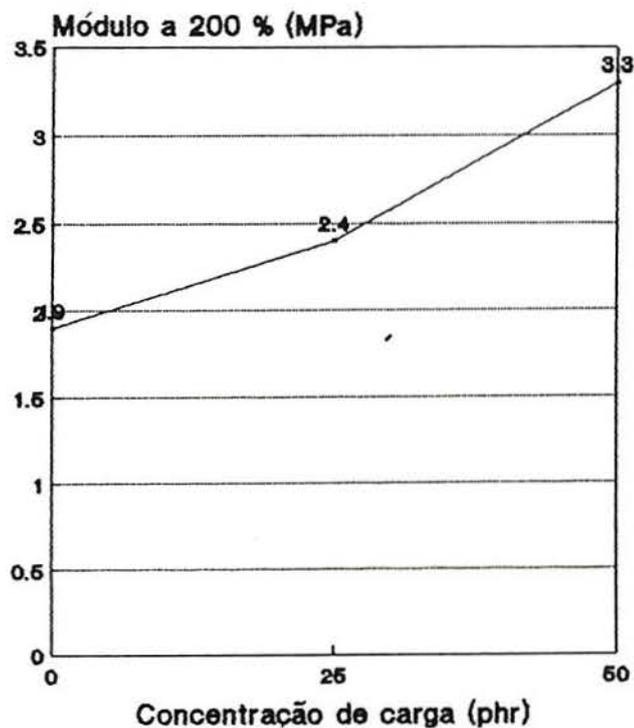


Figura 11. Módulo a 200 % x concentração da serragem de couro

4.3.3.2. Tensão à ruptura:

A figura 12 demonstra como a propriedade de tensão à ruptura comporta-se à medida que aumenta a concentração de carga na composição elastomérica.

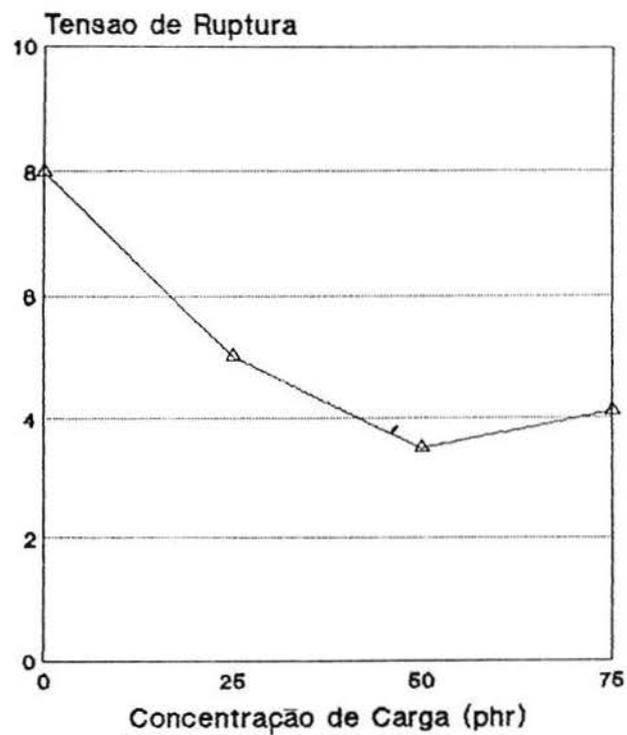


Figura 12. Tensão à ruptura x concentração da serragem couro

4.3.3.3. Ensaio de Alongamento à Ruptura:

A figura 13 mostra o comportamento da composição à medida que aumenta a concentração da serragem de couro na formulação.

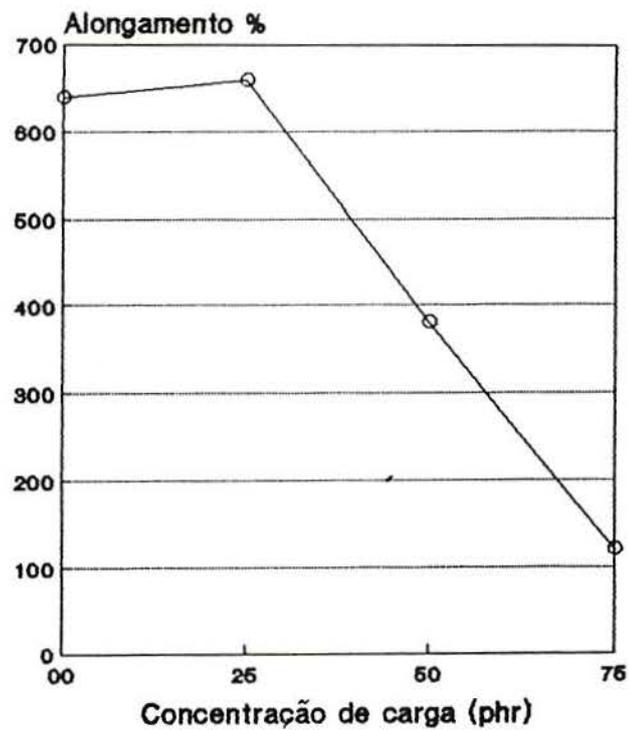


Figura 13. Alongamento à ruptura x concentração da serragem de couro

4.3.4. Ensaio de Tração após Envelhecimento

As figuras 14 e 15 mostram o comportamento da tensão à ruptura e do alongamento em relação ao crescimento da concentração da serragem de couro na formulação da composição elastomérica, antes e após envelhecimento.

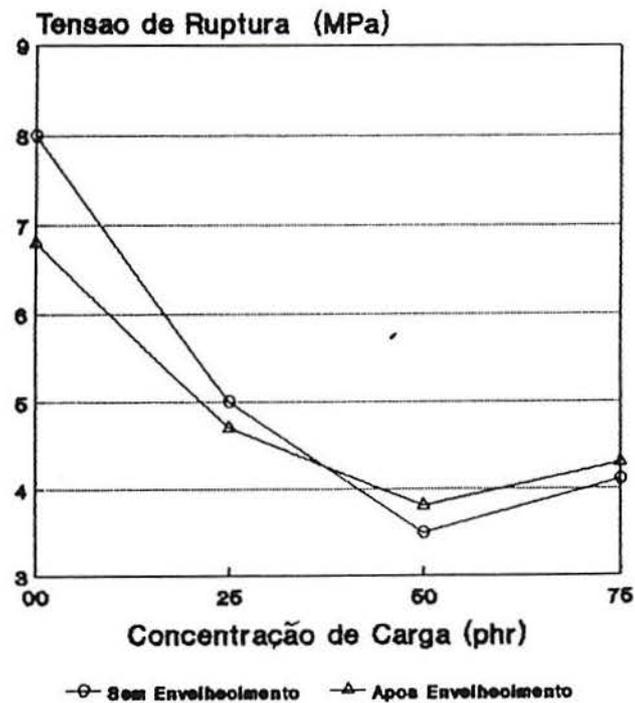


Figura 14. Tensão à ruptura x concentração da serragem de couro

Alongamento (%)

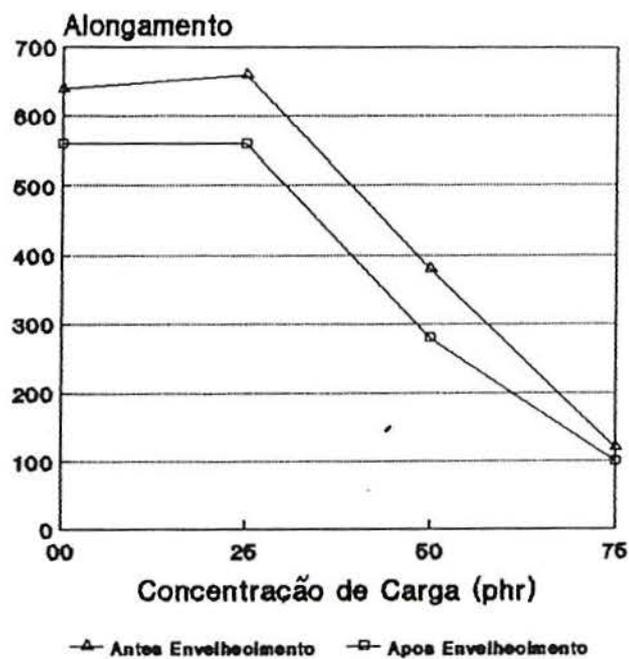


Figura 15. Alongamento à ruptura x concentração da serragem de couro antes e após envelhecimento

4.3.5. Deformação Permanente por Compressão

A figura 16 abaixo mostra os resultados obtidos no ensaio de deformação permanente por compressão (DPC) para as composições elastoméricas contendo 0, 25, 50 e 75 phr de carga de enchimento.

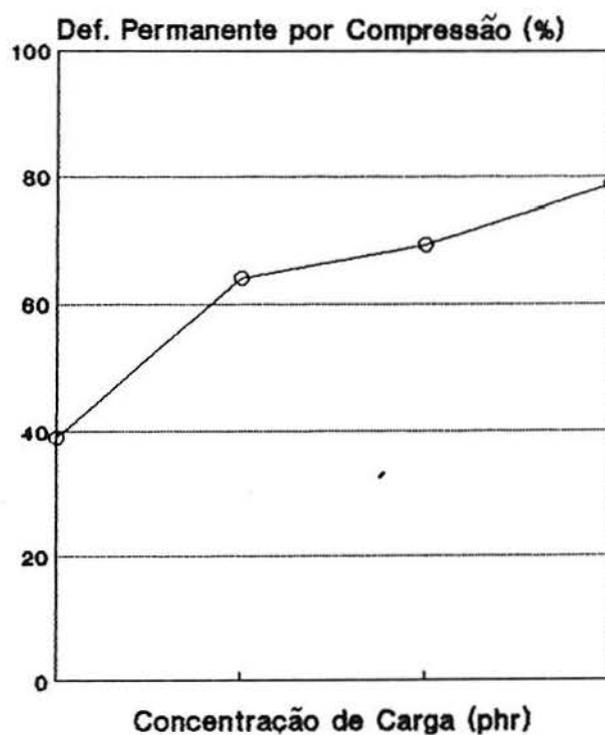


Figura 16. Deformação permanente por compressão x concentração de serragem de couro

4.4. ENSAIOS DE PROPRIEDADES EM SERVIÇO

4.4.1. Resistência ao Rasgamento

A figura 17 abaixo mostra os resultados obtidos no ensaio de resistência ao rasgamento contínuo perpendicular à superfície para as composições elastoméricas contendo 25, 50 phr de carga de enchimento.

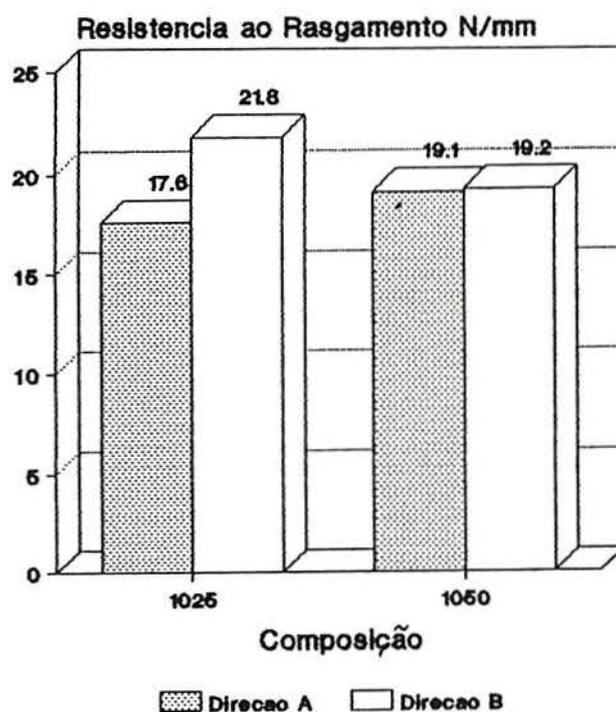


Figura 17. Resistência ao rasgamento x concentração de serragem de couro

4.4.2. Resistência a Flexões Contínuas

O ensaio de resistência a flexões contínuas, descrito nas tabelas 8 e 9, mostram o desempenho das composições elastoméricas contendo 25 e 50 phr de carga de enchimento, respectivamente.

Tabela 8. Resistência a flexões contínuas x composição elastomérica contendo 25 phr de serragem de couro

Número de Flexões	Composição 1025					
	DIREÇÃO A			DIREÇÃO B		
	Corpos de Prova com corte inicial de 2 mm					
	1	2	3	1	2	3
1 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
5 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
10 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
15 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
20 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
30 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp

Tabela 9. Resistência a flexões contínuas x composição elastomérica contendo 50 phr de serragem de couro

Número de Flexões	Composição 1050					
	DIREÇÃO A			DIREÇÃO B		
	Corpos de Prova com corte inicial de 2 mm					
	1	2	3	1	2	3
1 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
5 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
10 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
15 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
20 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp
30 000	sp	sp	sp	sp	sp	sp

Legenda sp = Sem progressão do perfuro

4.4.3. Massa Específica

A figura 18 descreve a massa específica para as composições elastoméricas contendo 0, 25, 50 e 75 phr de serragem de couro ao cromo.

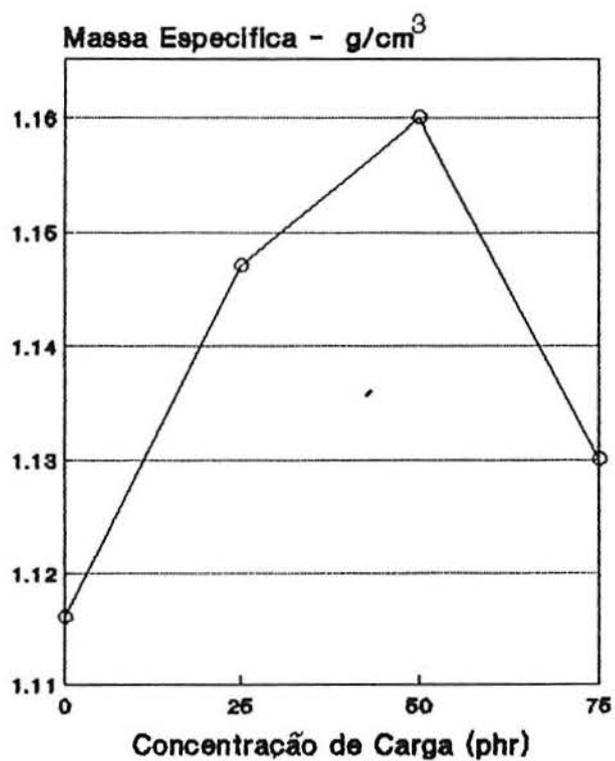


Figura 18 - Massa específica x concentração de serragem de couro

4.4.4. Abrasão :

A figura 19 mostra o resultado do ensaio de abrasão, para as composições contendo 25 e 50 phr de serragem de couro como carga de enchimento. O ensaio foi executado conforme norma DIN 53516.

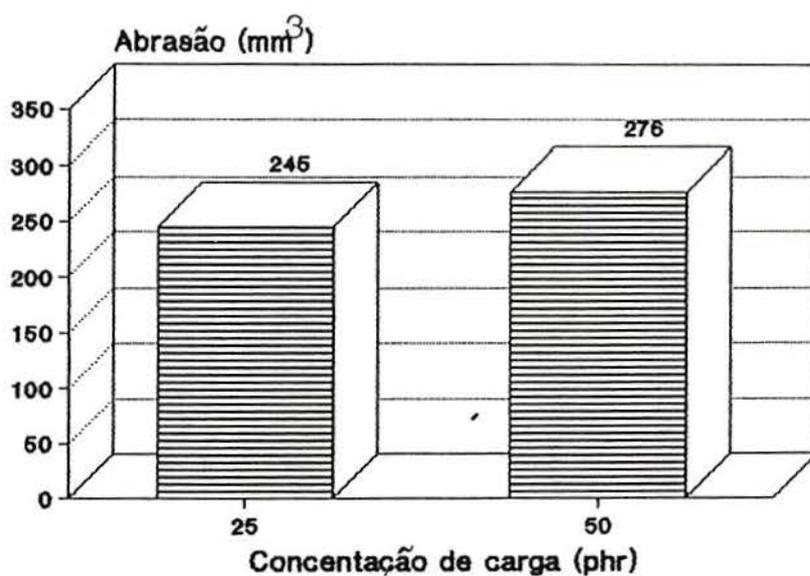


Figura 19. Abrasão x concentração da serragem de couro

4.4.5. Abrasão PFI:

A figura 20 mostra o resultado do ensaio de abrasão, método PFI, para as composições contendo 25 e 50 phr de serragem de couro como carga de enchimento.

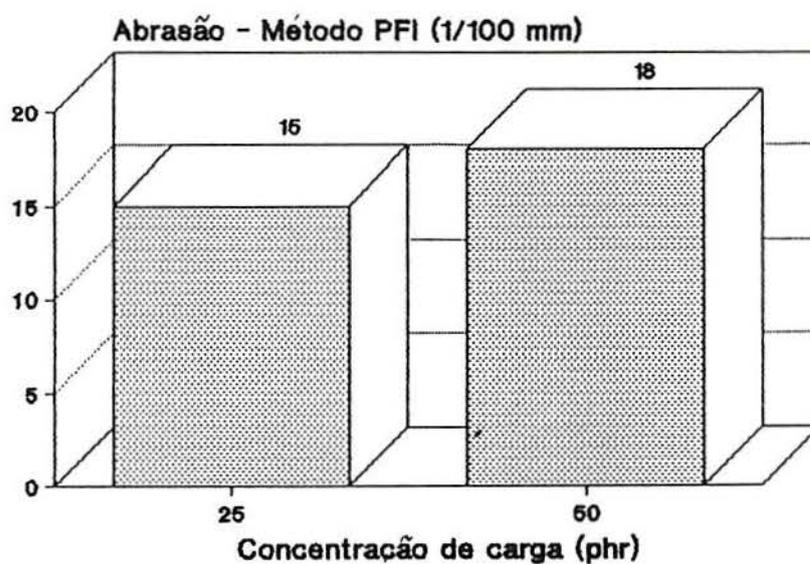


Figura 20. Abrasão PFI x concentração da serragem de couro

4.4.6. Resistência ao Descolamento:

A figura 21 mostra o resultado do ensaio de resistência ao descolamento para as composições contendo, respectivamente, 25 e 50 phr de serragem de couro como carga de enchimento.

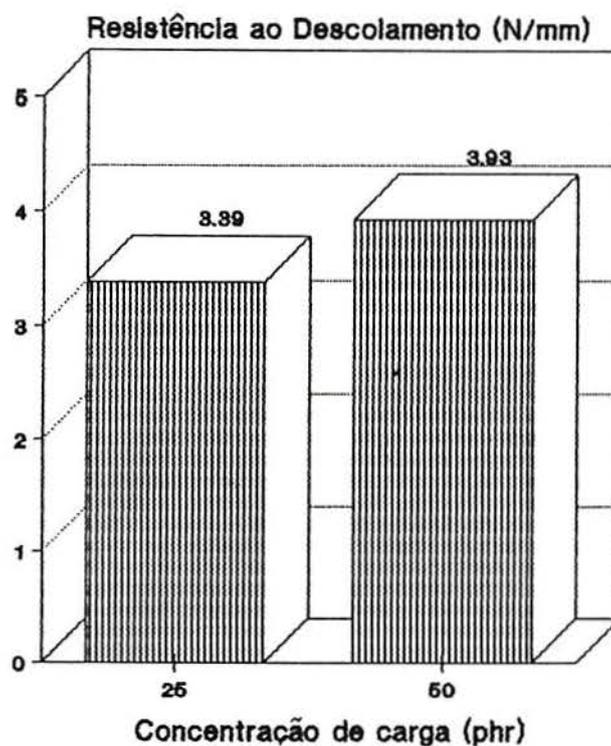


Figura 21. Resistência ao descolamento x concentração da serragem de couro na composição elastomérica

4.4.7 - Adsorção de água

A figura 22 mostra o resultado do ensaio de adsorção de água para as composições contendo 25 e 50 phr de serragem de couro.

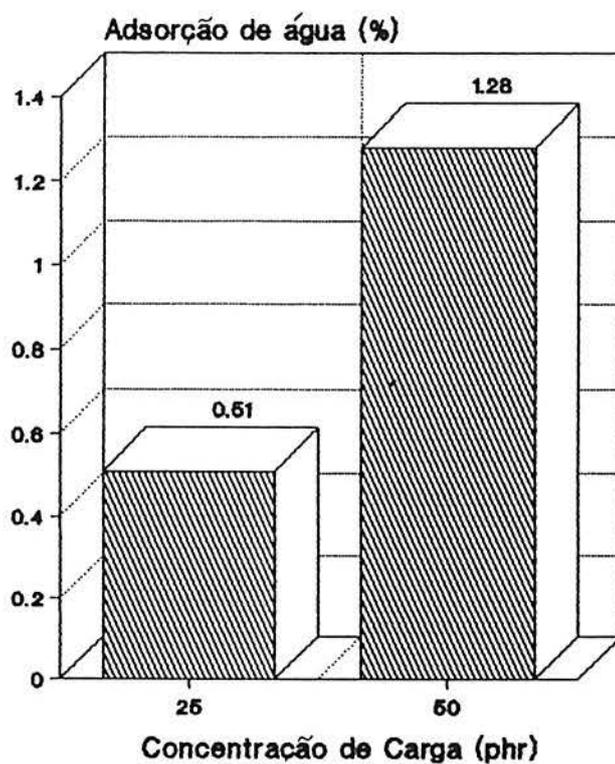


Figura 22. Adosrção de água x concentração de serragem de couro

5 - DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE DE PROCESSO

No gráfico das curvas reométricas pode-se evidenciar um efeito acelerante da carga sobre o tempo de vulcanização, pois à medida que a concentração da serragem de couro ao cromo aumenta, há diminuição do tempo de indução, com início antecipado da reticulação. Isto é confirmado através da análise comparativa do tempo ótimo de vulcanização de cada composição com o encontrado para a mistura padrão (ref.1000).

Também observa-se aumento na viscosidade com o aumento da concentração da carga, o que demonstra necessidade de maior força de cisalhamento na hora de processar as composições. Contudo, nota-se rapidez na incorporação da carga à composição, quando comparadas a cargas como caulim e carbonato.

5.2. PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS

Observa-se que a serragem produz queda na tensão de ruptura, devido ao efeito de diluição da carga na matriz polimérica; percebe-se que a elasticidade da composição é gradualmente dimiuída com o aumento na concentração da carga; entretanto a dureza da composição aumenta com a concentração. Nota-se que há redução no alongamento à ruptura e aumento no módulo a 200 %, o que, também, atesta diminuição da elasticidade.

Analisando-se as características de envelhecimento percebe-se que nos ensaios de tensão de ruptura, alongamento e dureza há uma diminuição nos valores das propriedades, em relação ao ensaio sem envelhecimento. Entretanto, observa-se que a 75 phr este comportamento é inverso, para os ensaios de tensão de ruptura e dureza, e aproximadamente igual para o ensaio de alongamento.

Os resultados obtidos para as composições elastoméricas, com diferentes concentrações de serragem demonstram que este

resíduo somente poderá ser empregado como carga de enchimento, e não como reforço, uma vez que não apresenta melhoria nas propriedades fundamentais analisadas.

5.3. PROPRIEDADES EM SERVIÇO

Analisando-se os resultados obtidos no ensaio de resistência ao rasgamento contínuo perpendicular à superfície, percebe-se que o aumento na concentração da serragem provoca um melhor desempenho da propriedade, independente da direção analisada.

No ensaio de resistência a flexões contínuas, observa-se que não houve progressão do perfuro em nenhuma das composições analisadas.

A massa específica, conforme demonstra Babbit, R., 1990, é utilizada na determinação de custo de componente. Portanto, as baixas massas específicas encontradas nas composições indicam custo reduzido quando se emprega serragem de couro como carga.

Na resistência à abrasão, pelo método DIN e especial (PFI), a composição elastomérica contendo concentração de 50 phr de serragem apresenta maior desgaste do material do que com 25 phr. Já a resistência ao descolamento e a adsorção de água cresce com o aumento na concentração da carga.

Com o objetivo de uma análise global das propriedades das composições elastoméricas, quanto a utilização em solados comparou-se os resultados obtidos com especificações definidas nos seguintes trabalhos:

1) Grobocopatel, A. et al. , 1987, que definiram as especificações para solados sintéticos para calçados de acordo com o material constituinte: borracha compacta; borracha transparente; borracha porosa; EVA poroso; PVC e poliuretano expandido

Existe, ainda , segundo os autores, uma outra classificação que leva em conta o tipo de calçado em que o solado será utilizado:

- Calçado altamente solicitado (calçado de segurança);

- Calçado de rua, uso diário;
- Calçado de rua de qualidade ainda aceitável;
- Calçado feminino de moda;
- Calçado muito pouco solicitado.

De acordo com estas classificações, o solado desenvolvido neste trabalho foi comparado, em função da composição elastomérica básica empregada, às especificações para borracha compacta e para calçado de rua de uso diário.

2) No estudo desenvolvido por Rocha, E.C. et al. , 1979, estabeleceu-se padrões de qualidade para solados de borracha compacta, utilizando-se como amostras produtos fabricados no Rio Grande do Sul. Baseado nos resultados obtidos, foram estabelecidos três padrões, identificados por A, B e C. O padrão A estabeleceu valores relativamente altos, o que aponta solados de qualidade superior ao elaborado pela maioria das indústrias analisadas. O padrão B, indica qualidade média, na qual estão enquadrados solados com características bem acima da média. O padrão C apresenta especificações com valores bem abaixo dos dois anteriores, porém ainda com boas características de qualidade. Nele estão incluídos a grande maioria dos produtos gaúchos analisados. Baseando-se nesta classificação, o solado deste trabalho foi comparado às especificações do padrão B.

Cabe salientar que os trabalhos citados acima foram desenvolvidos em centros de pesquisa da área de calçados: o primeiro pelo Centro Tecnológico de Couro Calçados e Afins (CTCCA), e, o segundo foi um estudo conjunto da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (CIENTEC) e do Centro Tecnológico de Couro Calçados e Afins. Em ambos, nas análises de resultados, foram empregadas especificações internacionais, como as alemãs emitidas pelo PFI (Instituto de Ensaio e Pesquisas para Fabricação de Calçados) e pela EURIS (Associação Européia dos Centros Tecnológicos de Calçados).

Cotejando-se com estas especificações pode-se afirmar que os resultados encontrados neste trabalho foram significativos, apresentando valores satisfatórios conforme demonstram os gráficos a seguir.

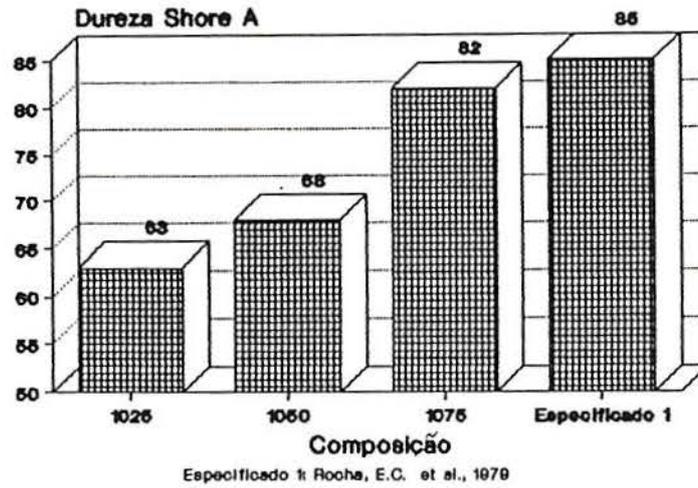


Figura 23. Dureza x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e suas especificações mínimas

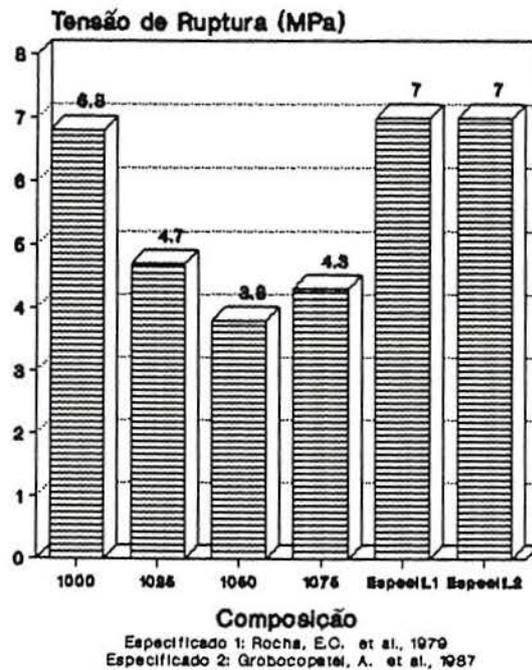


Figura 24. Tensão de Ruptura x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e suas especificações mínimas.

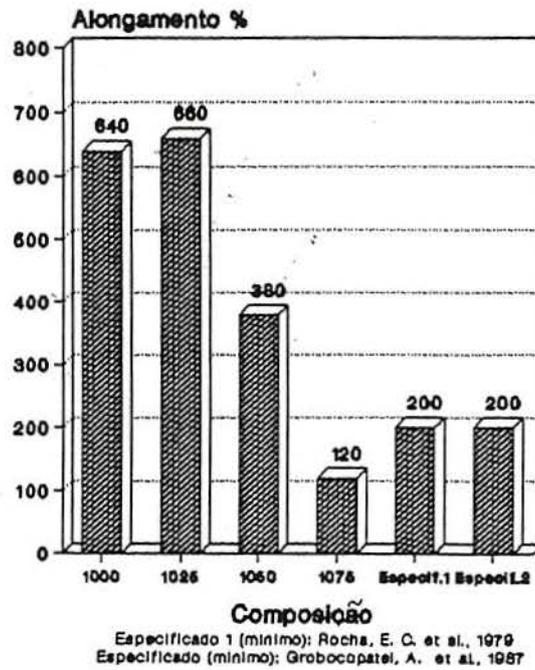


Figura 25. Alongamento x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e suas especificações mínimas

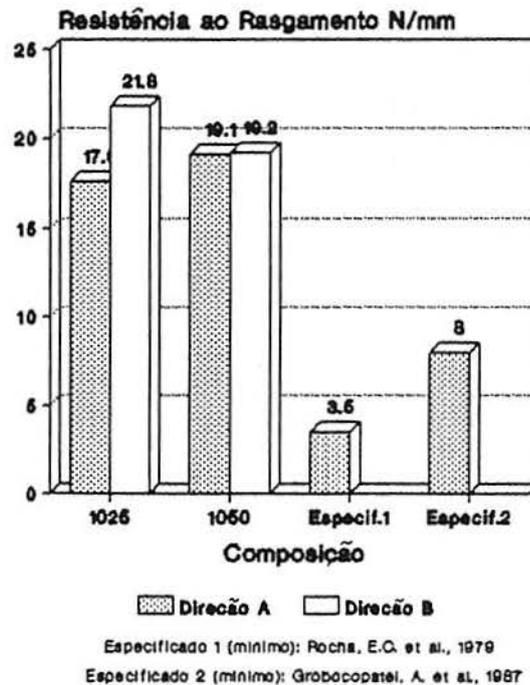


Figura 26. Resistência ao rasgamento contínuo perpendicular à superfície x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e suas especificações mínimas

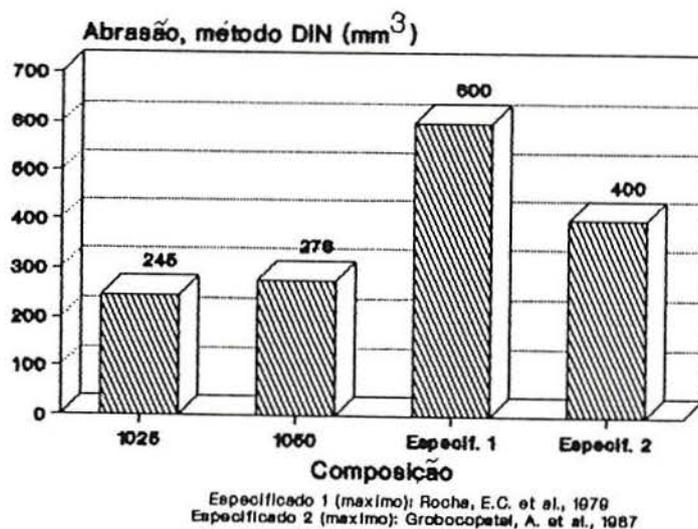


Figura 27. Resistência à abrasão x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e sua especificação máxima

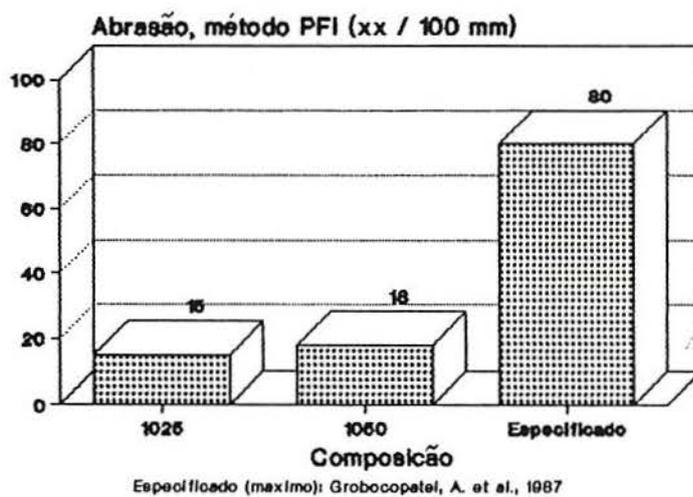


Figura 28. Resistência à abrasão PFI x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e sua especificação máxima

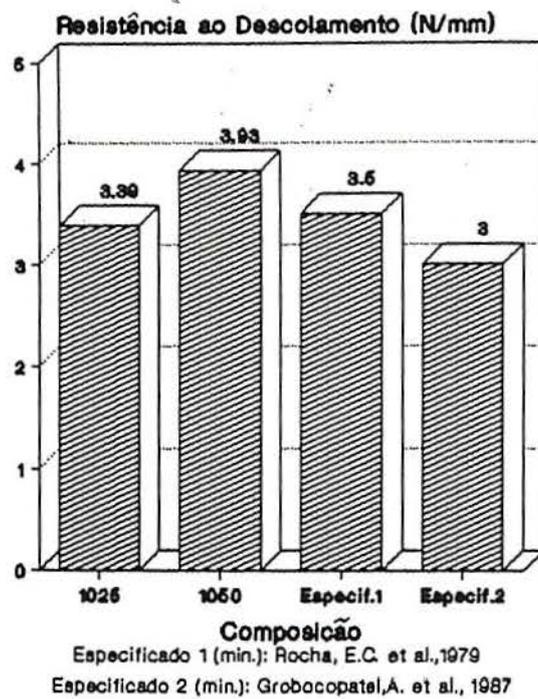


Figura 29. Resistência ao descolamento x composições elastoméricas com diferentes concentrações de serragem de couro ao cromo e suas especificações mínimas

7 - SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

7.1 - Estudo da utilização da serragem de couro ao cromo em composições de látex de SBR.

7.2 - Estudo da utilização da serragem de couro ao cromo em composições elastoméricas de SBR, a temperaturas menores que 165 ° C .

7.3 - Estudo da utilização de resíduos sólidos de couro com diferentes granulometrias como carga de enchimento para composições elastoméricas.

7.4 - Impregnação das fibras com agentes acopladores afim de melhorar a interação da carga à matriz polimérica.

ANEXO A

Tabela 10. Relação de Elastômeros

NOME	USO	DESIGNAÇÃO ASTM
Borracha Natural	Geral	NR
Poliisopreno		IR
Polibutadieno		BR
Poli(estireno-butadieno)		SBR
Poli(etileno-propileno-dieno)	Resistente a Ozônio	EPDM
Poli(isobutileno-isopreno)	Com alta impermeabilidade gasosa	IIR
Polissulfetos	Resistente a Solventes	T
Poli(acrilonitrila-butadieno)		NBR
Policloropreno		CR
Poliuretanas	Solventes	AU,EU
Epicloridrina		CO
Siliconas	Resistente ao calor	MQ
Poli(etileno clorossulfonado)		CSM
Poli(acrilatos)		ACM
Elastômeros Fluorados		CFM

Fonte: Ministério da Indústria e Comércio, 1990

Tabela 11. Classificação das cargas:

Por morfologia das partículas:	Por Composição:	
<i>Cristalinas:</i>	<i>Inorgânicas:</i>	<i>Orgânicas:</i>
Fibras	Carbonatos	Celuloses
Plaquetas	Hidróxidos	Ácidos estearico
Poliedros	Metais	Polialquenos
Massas irregulares	Óxidos	Poliâmidas
	Silicatos	Poliâminas
<i>Amorfos:</i>	Sulfatos	Poliaromáticos
Fibras	Sulfitos	Poliésteres
Flocos		Proteínas
Esferas sólidas		
Esferas ocas		
Massas irregulares		

Fonte: Encyclopedia of Chemical Technology, 1982

Tabela 12. Cargas típicas de elastômeros e seus usos:

Cargas	Elastômero Compatível	Usos
Alumina	NR,CR,SR	Mangueiras
Amianto	NR,SR	Telhas
Sulfato de Bário	NR,CR,SR	O-rings, correias
Negro-de-Fumo:		
- S212	IR, NR	pneus
- S315	IR, NR	revestimento de fios
- N110	IR, NR	pneus, coxins
- N219	IR, NR	carcaças de pneus
- N220	NR, SBR	banda de rodagem
- N231	NR, IR, SBR	banda de rodagem
- N234	NR, SBR	banda de rodagem
- N242	NR, BR	banda de rodagem
- N293	NR, SR	correias
- N326	NR, IR	carcaças de pneus
- N356	NR, SR	banda de rodagem
- N375	NR, SR	banda de rodagem
- N472	NR, SR	artigos elétricos
- N539	NR, SR	flancos de pneus
- N550	NR, SR	artigos extrudados
- N660	BR, NR	tubos
- N762	NR, SR	solados
- N774	NR, SR	carcaças de pneus
- N990	CR, EPDM	artigos extrudados
Carbonato de Cálcio	NR, SR	solados
Argila:		
- Dura	NR, SBR, EPM, EPDM	pisos, solados
- Mole		artigos moldados
Mica	NR, SBR	artigos moldados
Resinas	NBR, CR, NR, SBR	solados, revestimentos
Sílicas:		
- Solução coloidal	NR, SBR	esponja
- Diatomáceas	NR, IRR	reforço de tapete
- Novaculite	NR, IRR	artigos moldados
- Processo Úmido	IIR, CR, NBR, NR	artigos higiênicos
- Pirogênico	Borracha de silicone	molde, artigos elétricos
- Superfície Tratada	NR, SBR	artigos especiais
Talco	NR, CR, IRR, EPM	artigos moldados
Materiais Naturais ^a	NR, SBR, CR	artigos extrudados, fita
Pó de Madeira ou conchas	CR, NR, SR	solados

a - óleos vegetais, casca de arroz

ANEXO B:

PRODUTOS, CARACTERÍSTICAS E FORNECEDORES:

1 - ELASTÔMERO SBR 1502:

CARACTERÍSTICAS

CONTROLE QUÍMICO, segundo ASTM D 1416

-Material Volátil	máx.	0,75 %
-Teor de Cinzas	máx.	1,50 %
-Teor de Sabão Residual	máx.	0,50 %
-Estireno Combinado	mín.	22,50 %
	máx.	24,50 %
-Teor de ácido orgânico	máx.	7,15 %

CONTROLE DE PLASTICIDADE, segundo ASTM D 1646

-Viscosidade Mooney (ML 1+4) a 100°C 40-60
-Reômetro (160°C, 1^oA, Range 50 microrrotor)

	Mínimo	Máximo
Torque mínimo, N.m	0,082	0,112
Torque máximo, N.m	0,458	0,506
t _s 1, min	3,1	4,6
t ₅₀ , min	7,0	9,8
t ₉₀ , min	12,4	16,4

Fornecedor: Petroflex Indústria e Comércio

2 - ACIDO ESTEARICO (STAC)

CARACTERÍSTICAS:

Aspecto:	grânulos
Cor de Gardner	Máximo 4
Índice de Iodo	5 - 12 g I ₂ /100 g
Índice de Acidez	200 - 205 mg KOH
Índice de saponificação	200 - 207
Ponto de Fusão	60 - 65°C
Umidade	máximo 2,0 %

Fornecedor: Cia Estearina Paranaense

3 - ÓXIDO DE ZINCO:

CARACTERÍSTICAS:

Pureza mínima 99 %.

SO ₃	0,00015
Pb	0,0006 - 0,0015
Cu	0,0001 - 0,0002
Cd	0,001 - 0,0004
Fe	0,0001 - 0,0002
Cl	0,0005 - 0,0010
S	0,0001 máx.
Mn	0,0001 máx.
pH	6,6

Granulometria em peneira com abertura de 325 malhas: 100 %

Tamanho médio de partícula: 30-40 micra.

Fornecedor: IEQSA ZINC OXIDE TECHNICAL SHEET

4 - ANTI-OXIDANTE (Banox-S)

CARACTERÍSTICAS:

Composição:	Fenóis estirenados
Aparência:	Líquido viscoso amarelo claro
Massa específica:	1,08
Viscosidade a 25°C:	Z1/Z3 Gardner-Holdt
Índice Refrativo a 25°C:	1,5990 - 1,6010
Cor Gardner:	máximo 8

Fornecedor: Bann Química S.A.

5 - SÍLICA PRECIPITADA (Sicosil 45)

CARACTERÍSTICAS:

Perda por secagem a 105°C, %	7
Perda ao Fogo a 900°C, %	11
pH (5g/100ml H ₂ O)	6,5
Superfície específica CTAB m ² /g	160
Superfície Específica BET, m ² /g	170
Absorção de DOP, ml/100g	350
Densidade Aparente	0,20
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	
SiO ₂	91,2 %
Na ₂ SO ₄	4,0 %
H ₂ O	4,0 %

Fornecedor: Rhodia S.A.

6 - DIETILENOGLICOL (DEG)

CARACTERÍSTICAS:

Massa Molecular	106,12
Densidade, 20/20°C	1,1184
Ponto de Fusão(°C)	-10,5
Ponto de Ebulição(°C), 760 mm Hg	244,8
Ponto de Fulgor(°C), copo aberto	143,3
Pressão de Vapor (mm Hg), 20°C	20,01
Viscosidade, (cp), 20°C	35,7
25°C	30
Tensão Superficial(dinas/cm)	48,5
Índice de Refração (n_d), 20°C	1,4475
Coeficiente de dilatação térmica, (°C ⁻¹), 20°C:	0,00064
Calor Específico (cal/g°C), 20°C	0,551
Calor de Formação (kcal/mol), 20°C	-148,4
Calor latente de vaporização(cal/g), 760 mm Hg:	125
Calor de Combustão (kcal/mol)	-567

Fornecedor: Oxiteno S.A. Ind. e Com.

7 - UNILENE A-80

CARACTERÍSTICAS:

Ponto de Amolecimento(°C)-Ring and Ball-MB 989	80 ± 5
Cor Gardner 50% em tolueno	ASTM D 1544 < 5
Índice de Iodo	ASTM D 1959 < 25
Índice de Acidez	MB 992 < 0,1
Índice de Saponificação	DIN 51 559 < 3
Peso Específico (g/ml)	MB 990 1,06 a 1,08
Teor de Cinzas (%)	ASTM D 1063 < 0,1
Solubilidade no White Spirit	S

Fornecedor: Petroquímica União

8 - MBTS (DI-2-BENZOTIAZOL DISSULFETO)

CARACTERÍSTICAS:

Densidade (g/cm ³):	1,54
Ponto de Fusão (°C):	170
Insolúvel em:	água, álcool
Fornecedor: Interquímica Comércio e Ind. de Produtos Químicos Ltda	

9 - DI SULFETO DE TETRAMETILTIURÁ (Vulcalon TMTD)

CARACTERÍSTICAS:

Forma física	Pó	
Cor	Branca	
Cinzas	0,5 % máx.	ASTM D297
Retenção (200 mesh)	0,5 % máx.	RO1 (ENRO)
Extrato de éter de petróleo	2,0 % máx.	ASTM D 297
Densidade	1,36	ASTM D 297
Ponto de Fusão	140 °C mín.	ASTM D 1519
Perda 65 °C	0,5 % máx.	ASTM D 95
Solubilidade:	- Insolúvel em água	
	- Solúvel em clorofórmio, acetona e dissulfeto de carbono	

Fornecedor: Enro Industrial Ltda

10 - ENXOFRE (Sulflex 200)

CARACTERÍSTICAS

CONTROLE QUÍMICO:

Teor de enxofre	99,5 %	mín.
Teor de cinzas	0,1 %	mín.
Acidez (H ₂ SO ₄)	0,1 %	máx.
Voláteis	0,1 %	máx.
Umidade	0,4 %	máx.

CONTROLE FÍSICO:

Retenção em malha 200	1,0 %	máx.
Retenção em malha 325	5,0 %	máx.

Fornecedor: Unimaua Indústrias Químicas S.A.

ANEXO C

1. Misturador Aberto:

Constituí-se, basicamente, de dois cilindros metálicos, de 400 mm de diâmetro externo e de alta dureza, dispostos horizontalmente girando em sentidos opostos com velocidades periféricas diferentes, de 18,2 e 23,2 m/min, modelo MC-2 fabricado pela COPÉ e CIA LTDA.

2. Moinho de Martelo:

Equipamento produzido pela Renardi Indústria e Comércio Ltda.

3. Moinho de disco:

Equipamento produzido pelas Máquinas Iquemore Ltda.

4. Prensa:

Na vulcanização, para todos os tipos de molde, foi utilizada uma prensa, com aquecimento à vapor, à temperatura de 165 ± 2 °C, fabricada pela FKL e pertencente à Borrachas Tipler Ltda.

5. Viscosímetro Mooney:

O ensaio foi realizado em Viscosímetro Mooney, modelo PMGi, fabricado por VEB THURINGER INDUSTRIEWERK RAUENSTEIN, instrumento constituído basicamente de um rotor pequeno, com diâmetro de $(30,48 \pm 0,03)$ mm, acionado por um motor girando a uma velocidade de 2 rpm. O aparelho é dotado de um indicador de viscosidade e deve ter, com a amostra já colocada, a cavidade fechada e pressurizada, uma temperatura de 100 °C estabilizada. Observa-se um tempo de pré-aquecimento, de um minuto, dá-se a partida no motor. A viscosidade é lida diretamente na escala, em unidades Mooney, quatro minutos após.

6. Reômetro:

Reômetro modelo MDR 2000 (Monsanto Digital Rheometer), fabricado pela MONSANTO e pertencente à BORRACHAS TIPLER LTDA. É um instrumento que consiste essencialmente de dois pratos, que foram aquecidos à temperatura de 165 ± 2 °C, e um disco cônico que executa um movimento de oscilação senoidal, com uma frequência de 100 ciclos por minuto e amplitude de oscilação de $0,5^\circ$.

7. Durômetro Shore A:

O Durômetro Shore Autilizado, modelo 1408 fabricado pela Zorn, foi calibrado numa escala arbitrária de 0 a 100. Neste tipo de durômetro existe uma agulha de formato tronco cônico que sobressai da caixa do aparelho e é mantido na posição zero da escala, por ação de uma mola. Ao se comprimí-la contra o corpo de prova a agulha tenderá a entrar na caixa, comprimindo a mola. Este movimento é transmitido ao ponteiro da escala. Portanto, quanto mais dura for a amostra maior será a leitura na escala.

8. Dinamômetro utilizado no Ensaio de Tração:

O ensaio de tração foi efetuado em dinamômetro, modelo ZMGi 500. As extremidades do corpo de prova foram presas às garras do dinamômetro, onde uma das garras é fixa e a outra é móvel, tendo uma velocidade de 500 mm/min. O corpo de prova foi esticado até a ruptura. À medida que aumentou-se o afastamento dos traços de referência, mediu-se a distância entre os seus centros, a fim de determinar o alongamento à 100 e 200 %.

9. Dinamômetro utilizado para o ensaio de rasgamento

Modelo KRATOS, com velocidade das pinças de (100 ± 10) mm/min, com Registrador gráfico acoplado, modelo RB-101, da ECB - Equipamentos Científicos do Brasil.

10. Aparelho de Mattia com dispositivo auxiliar:

Com objetivo de melhor avaliar a Resistência à Flexão Contínua, o PFI - Instituto de Pirmasens, P.F.I. werkstoff -

Prüfung Schuhwerkstoffe prüfverfahren und Anforderungen, desenvolveu um dispositivo auxiliar para o Aparelho de Mattia. Com esse dispositivo as superfícies das pinças, quando na posição de máximo afastamento, formam uma linha reta com a superfície do cilindro de flexão, que possui 30 mm de diâmetro. O ângulo máximo de flexão atinge 90° . A cinética do dispositivo está desenhada de tal maneira que durante o movimento de flexão, a zona neutra (não flexionada) vem se localizar no lado de trás do material de ensaio, significando que este lado não é comprimido nem estirado. A distensão no lado exterior do material de teste (lado do andar da sola) é exclusivamente dependente da espessura da sola. Devemos sempre ter em conta que na flexão do solado, a linha neutra não está no meio do elemento em flexão como acontecenos materiais sujeitos a flexão.

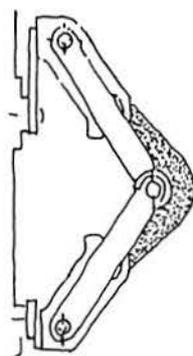


Figura 30 Esquema para o dispositivo da máquina de Mattia

No caso de calçados, como a flexão do calçado se dá em torno dos ossos da dobra dos dedos (zona do joanete), tanto a palmilha de montagem como todo material do solado estão sujeitos somente a tração (distensão), sendo que a parte junto a palmilha de montagem está sujeita a uma tração menor que a superfície em contato com o solo. Quanto mais grossa a sola, mais crítica fica a possível quebra durante a flexão.

11. Lâmpada infra-vermelha para reativação, $T = 80^{\circ}\text{C}$:

A aferição da lâmpada foi realizada utilizando-se uma cera que funde entre 80 e 84°C .

12. Abrasímetro, segundo DIN 53516:

O aparelho abrasímetro é constituído de um cilindro, envolto por uma lixa, sobre o qual está situado o porta-corpo de prova. Este cilindro, de 150 mm de diâmetro, gira de trás para frente, para quem está colocado de face ao aparelho, a uma velocidade de 40 rpm.

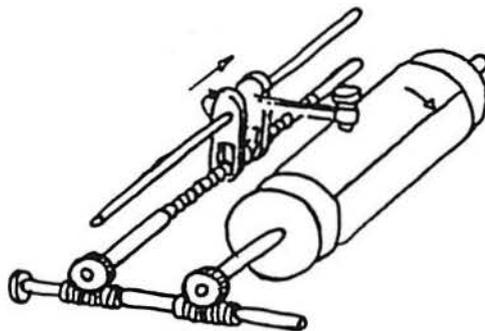


Figura 31. Abrasímetro

O porta-corpo de prova está fixado sobre uma barra de modo que possa eventualmente oscilar e girar num dispositivo guia. O peso do porta-corpo de prova é tal que a carga aplicada sobre o corpo é de $(10 \pm 0,2)$ N. A parada do cilindro é automática após 84 voltas, o que corresponde a um trajeto do corpo de prova sobre a lixa equivalente a $(40 \pm 0,2)$ metros.

O abrasímetro utilizado foi produzido pela FRANK.

13. Lixa Padrão:

Usou-se uma lixa de grão 60, ref. Vitex KK 511 x P60, na Alemanha, medindo (400 x 470) mm com espessura de média de 1 mm, cuja a intensidade de desgaste deve ser de 170 a 220 mg para um percurso de 40 metros de uma borracha padrão.

14. Borracha padrão:

A borracha referência, cuja composição e preparação são descritas na norma, é fornecida pelo Instituto Federal de Testes Materiais de Berlim (Bundesanstalt für Material prüfung Berlin-Dahlen)

15. Abrasímetro - Ensaio Especial:

O aparelho de abrasímetro, consiste de uma mesa giratória sobre a qual é colocada uma lixa abrasiva. Sobre a lixa encontra-se um pêndulo no qual o corpo de prova é preso, e que possui movimentos de rolamento (imitando os movimentos do pé ao caminhar). Como esta mesa gira, ocorrem simultaneamente os movimentos de rolar e girar.

Adicionalmente, ocorre um escorregamento na direção do rolar, o qual representa aproximadamente 30 %. Desta maneira, aparecem três movimentos:

- a) Movimento de rolamento
- b) Movimento de giro na proporção de 1:4 em relação ao movimento de rolamento
- c) Movimento de escorregamento de 30 %

Sobre o pêndulo, encontram-se pesos que, no total, aplicam sobre o corpo de prova uma carga de 80N. Esta carga representa aproximadamente as condições reais de uso. O número de ciclos do ensaio foi de 1000.

O abrasímetro utilizado foi produzido pela FRANK, conforme descrição do PFI.

A borracha padrão empregada neste ensaio foi a Noratest, que deve apresentar um desgaste de 120/1000 ou 0,12 mm.

16. Dinamômetro utilizado no Teste de Colagem:

Dinamômetro, com registrador gráfico acoplado, fabricado pela EMIC - EQUIPAMENTOS E SISTEMAS DE ENSAIO LTDA.

17. Aparelho para compressão:

O aparelho de ensaio consiste em um dispositivo capaz de comprimir o corpo de prova à uma deformação constante, entre duas placas de aço planas e paralelas, com as su[erfícies cromadas e polidas (rugosidade inferior a 0,20 micra). A deformação imposta é mantida constante por meio de espaçadores convenientemente localizados. Também deve ter um espaçador de aço, com espessura de $(9,38 \pm 0,01)$ mm.

18. Máquina rebaixadeira:

Elementos constitutivos do equipamento:

Uma rebaixadeira é constituída fundamentalmente dos seguintes elementos:

- 1 - Cilindro de navalha
- 2 - Cilindro de apoio
- 3 - Cilindro de pressão
- 4 - Rebolo
- 5 - Ventarola
- 6 - Mesa
- 7 - Proteção (Emergência)
- 8 - Couro

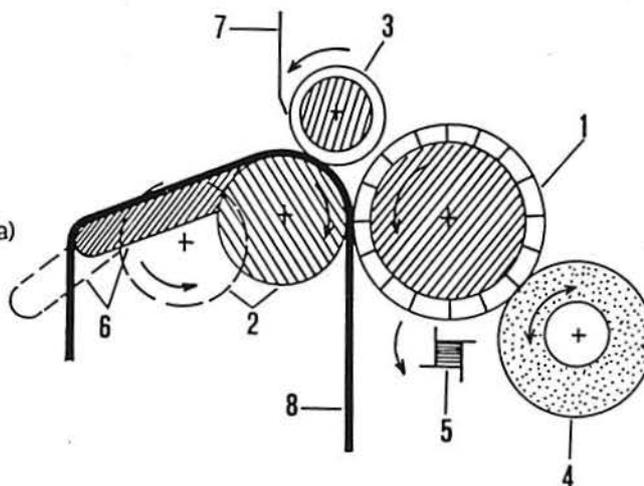


Figura 32. Máquina rebaixadeira

19. Outros equipamentos, utensílios e reagentes empregados:

- Cortador para corpo de prova com $(50,93 \pm 0,13)$ mm de diâmetro e $(10,59 \pm 0,03)$ mm de profundidade.
- Perfurador para corpo de prova com 13 mm de diâmetro.
- Papel celofane com 0,025 mm de espessura.
- Escova de aço para limpeza das placas e do rotor do viscosímetro.
- Luvas de amianto.
- Balança analítica, modelo Owa Labor.
- Cronômetro.
- Balança Helmac 1000, com precisão de 0,01 g.
- Vasador, modelo Tipler, com 30 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura.
- Talco
- Estufa, modelo 1303, PN-090, BIOMATIC
- Régua milimetrada
- Espessímetro, com precisão de 0,01 mm.
- Balancim de corte, modelo 7101, fabricado por ZWICK.
- Espaçador de aço, com espessura de $(9,38 \pm 0,01)$ mm
- Estufa BIOMATIC, modelo 1303, PN-090.
- Registrador gráfico, modelo RB-101.
- Paquímetro com precisão de 0,5 mm
- Prensa pneumática (60 lb/pol^2) .
- Navalha de corte
- Material para palmilha: Texon 480, 2mm, 1/16
- Instrumento de incisão padronizado.
- Balança analítica, modelo A 120S - SARTORIUS ANALYTIC
- Copo de Becker 250 ml
- Haste metálica para copo de Becker
- Fio de metal
- Água destilada e álcool.
- Lixadeira
- Balancim de corte
- Estufa, modelo T356, da BIOMATIC Aparelhos Científicos
- Adesivo a base de policloropreno em meio solvente, referência Régia 30M, fornecido pela ARTECOLA



FUNDAÇÃO
DE CIÊNCIA
E TECNOLOGIA

TIPO DE DOCUMENTO CERTIFICADO	NÚMERO 123953	PROCESSO N. 18609
----------------------------------	------------------	----------------------

ANÁLISE QUÍMICA

Interessado: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
Escola de Engenharia - PPGEMM
At.: Prof. Ildon G. Borchardt
Avenida Osvaldo Aranha, 99 - sala 609
90210 - PORTO ALEGRE - RS

Material analisado: uma amostra entregue e identificada pelo Interessado como serragem de couro curtido ao cromo.

Solicitação do Interessado: determinação conforme abaixo especificado.

Período de realização da análise: de 20 de julho a 30 de agosto de 1991.

RESULTADOS

Foi realizada determinação de cromo total por espectrofotometria de absorção atômica, gordura por extração com éter de petróleo, pH por potenciometria e granulometria nas peneiras Tyler 10, 16, 35, 65, 100 e 200, cujas aberturas são 1,7mm, 1,0mm, 0,42mm, 0,21mm, 0,15mm e 0,074mm respectivamente.

A determinação do pH foi realizada sobre extrato aquoso da amostra (na proporção de 1g de amostra:20ml de água), sendo a extração realizada durante 20h.

pH (24°C).....	3,4
Gordura, %.....	0,5
Cromo total, expresso como trióxido de cromo (Cr ₂ O ₃), %.....	3,6

OS RESULTADOS CONTIDOS NESTE DOCUMENTO TEM SIGNIFICAÇÃO RESTRITA E SE APLICAM EXCLUSIVAMENTE À(S) AMOSTRA(S) ENSAIADA(S) E SOMENTE PODERÃO SER PUBLICADOS NA ÍNTEGRA.



FUNDAÇÃO
DE CIÊNCIA
E TECNOLOGIA

TIPO DE DOCUMENTO
CERTIFICADO

NÚMERO

123953

PROCESSO N.

18609

-2-

GRANULOMETRIA

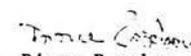
Peneiras

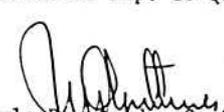
% de amostra retida

10	69,4
16	1,1
35	4,9
65	11,5
100	6,4
200	5,0
Fundo	1,7

Porto Alegre, 10 SET 91


Raulo José Gallas
Gerente do Dep. de Química


Quím. Dirce Pozebon
Técnica Responsável
CRA 05200731 - 5ª R


Paulo Renato dos S. Souza
Superintendente de Produção

DP/ACB

OS RESULTADOS CONTIDOS NESTE DOCUMENTO TEM SIGNIFICAÇÃO RESTRITA E SE APLICAM EXCLUSIVAMENTE À(S) AMOSTRA(S) ENSAIADA(S) E SOMENTE PODERÃO SER PUBLICADOS NA ÍNTEGRA.

Rua Washington Luiz, 675 - CEP 90010 - Porto Alegre - RS - Brasil - Caixa Postal 1864 - Fone (0512) 21-4688 - Telex (51) 2009 - FUCT - CGC - MF 92816685 0001.67

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test method for rubber from natural or synthetic sources - viscosity and vulcanization characteristics: D 1646. Philadelphia, Pa, 1990, 8p.
- 2-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart test method for rubber property - vulcanization using oscillating disk cure: D 2084. Philadelphia, Pa, 1981, 8p.
- 3-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart test methods for rubber properties in tension: D 412 Philadelphia, Pa, 1987, 12p.
- 4-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart test methods for rubber chemical analysis: D 297. Philadelphia, Pa, 1990, 33p.
- 5-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart terminology relating to rubber: D 1566. Philadelphia, Pa, 1990
- 6-ANTHOINE, G. et al. Reinforcement du caoutchouc par des fibres discontinues de cellulose. Caoutchoucs et Plastiques, n. 564, p. 77-82, 1976.
- 7-ANUÁRIO Estatístico da Borracha. Brasília: IBAMA/SEMAM, 1989. v.6, n.6, 75p.
- 8-ARUMUGAM, N.; TAMARE SELVY, K.; VENKATA RAO, K. Coconut fiber reinforce rubber composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 37, p. 2645-2659, 1989.

- 9-ASSOCIAÇÃO DOS AGENTES BRASILEIROS DE EXPORTAÇÃO DE CALÇADOS E ÍTENS AFINS (ABAEX). Brazilian Footwear/91. Novo Hamburgo, 1991. 64p.
- 10-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Elastômeros vulcanizados para uso em veículos automotores - determinação da dureza: NBR 7318. Rio de Janeiro, 1982. 8p.
- 11-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Elastômeros vulcanizados - determinação do envelhecimento acelerado em estufa: NBR 6565. Rio de Janeiro, 1982. 3p.
- 12-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Elastômero vulcanizado - ensaio de deformação permanente à compressão de: NBR 10025. Rio de Janeiro, 1986. 6p.
- 13-BABBIT, R. The Vanderbilt Rubber Handbook. 13. ed. Los Angeles: R. T. Vanderbilt Company, 1990, 810p.
- 14-BABBIT, R. The Vanderbilt Rubber Handbook. 13. ed. Los Angeles: R. T. Vanderbilt Company, 1978, 871p.
- 15-BELAVSKI, E. O curtume no Brasil nas condições sub-tropicais. Porto Alegre: Globo, 1965. 312p.
- 16-BILLMEYER, F.W. Textbook of Polymers Science. New York: Interscience Publishers, 1966. 382p.
- 17-BÓ, M.C. Controle da qualidade na indústria de artefatos. Rio de Janeiro: Confederação Nacional das Indústrias, 1985.
- 18-CALVI, L. C. Estudo do mecanismo do reforçamento com negro-de-fumo e cargas brancas. São Paulo: Monsanto, 1992. 6p. (Relatório de Pesquisa, 3)

- 19-CÂNDIA, F.; GARGANI, L.; RENZULLI, A. Transport properties of filled elastomeric network. Journal of Applied Polymer Science, v. 41, p. 955-964, 1990.
- 20-CENTRO TECNOLÓGICO DE COUROS CALÇADOS E AFINS. Palmilhas de montagem e de reforço: CT 5004. Novo Hamburgo, 1987. 4p.
- 21-COMTE, P. Valorização de subprodutos de curtumes. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v. 4, n.6, p. 36-43, 1982.
- 22-COMTE, P.; HOLT, A. Feuilles composites à base de collagène. Tecnicuir, v. 5, p. 92, 1971.
- 23-COMTE, P. et al. Applications du collagène en provenance de déchets de peau. In LES NUISANCES en tannerie mégisserie. Lion: Centre Technique du Cuir, [197_]. p.5-12.
- 24-COWIE, J. M. G. Polymers: chemistry and physics of modern material London: International Textbook Company, 1973.
- 25-CURTUMES gaúchos buscam solução para os resíduos sólidos. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v. 91, n.13, p. 22-26, out. 1991.
- 26-DANNENBERG, E. M. Filler choices in the rubber industry. Rubber Chemistry and Technology, v. 55, p. 860-880, 1982.
- 27-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. Determinação da resistência ao rasgamento: DIN 53507/83. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo, [19_ _]. Tradução de Prüfung von elastomeren - bestmimmung des weiterreißwilderstandes - shreifenprobe.
- 28-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. Determinação da resistência à abrasão: DIN 53516/77. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo, [19_ _]. Tradução de Prüfung von kaustschuk und elastomeren - bestmimmung des abriebs

- 29-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. Determinação da resistência a flexões contínuas: DIN 53543/79. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo, [19_ _]. Tradução de Prüfung von halbharten polyurethan (PUR) integral schaumstoffen material für sohlen und schuhteile.
- 30-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. Determinação da resistência ao descolamento: DIN 53293/82. Traduzido pelo Centro Tecnológico de Calçados do SENAI: Novo Hamburgo, [19_ _]. Tradução de Testing sandwiches; Bending Test.
- 31-DEXHEIMER, M. A. A destinação dos resíduos sólidos. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v. 14, n.3, p. 36-37, 1992.
- 32-DIAS, V. S. A influência das cargas na qualidade dos componentes de borracha vulcanizada para calçados. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v.4, n.1, p. 3-5, jan/fev - 1982.
- 33-DUBOIS, M., VENOT, J. et LANGLADE, R. Les mélanges-maitres collagènes - caoutchouc dans l'industrie de la chaussure. Tecnicuir, v. 1, p. 44-51, 1973.
- 34-DUBOIS, M et al. Emploi des protéines colagéniques avec les élastomères. Revue Générale des Caoutchoues et Polymères, v. 49, n. 7/8, p. 613-616, 1972.
- 35-DUNHILL, K. G.; JACKLIN, C. N.; GRANT, S. M. Produção de couro curtido ao cromo favoráveis ao meio ambiente. Revista do Couro, Estância Velha, n. 79, p.32-38, 1991.
- 36-ENCYCLOPEDIA of chemical technology. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 1982a. v. 10, p. 198.

- 37-ENCYCLOPEDIA of chemical technology. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 1982b. v. 10, p. 204.
- 38-ENCYCLOPEDIA of chemical technology. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 1982c. v. 10, p. 374-390.
- 39-ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering, 2.ed. New York: A Wiley-Interscience, 1985. v. 7, p. 53-73.
- 40-FLOREA, T.G. Elastomer reinforcement with chemically modified and specialty clays. Elastomerics, p. 22-27, July 1986.
- 41-FRIZZO FILHO, A. Considerações sobre a realidade da materia prima couro nacional. Revista do Couro, Estância Velha, v. 2, p. 36-37, 1992.
- 42-GOETTLER, L.A.; SHEN, K.S. Short fiber reinforced elastomers. Rubber Chemistry and Technology, v. 56, p.619-635, 1983.
- 43-GROBOCOPATEL, A et al. Solados sintéticos para calçados. Novo Hamburgo: NSI/CCA-Brasília: STI, 1987. 100p.
- 44-HALÁMEK, C. The survey of occurrence and use of tannery and shoemaking waste. Gottwaldov, Tchecoslovquie: National Research Institute and Allied Industries, 1974. 107p.
- 45-HAMESTER, P. Resíduos sólidos na indústria coureiro - calçadista. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v.8, n.1, p. 34-44, 1986.
- 46-HAUWAERT, J. P.; PRAT, C. Intérêt conomique des diluants minéraux dans les polymères. Revue Générale des Caoutchoucs et Polimèrers, v. 52, n. 5, p. 345-348, 1975.

- 47-HAXO, J.R.; MEHTA, P.K. Ground rice-hull as a filler for rubber. Rubber Chemistry and Technology, v. 48, p. 271-288, 1975.
- 48-HOINACKI, E. Indústria de couro e calçados do Rio Grande do Sul: aproveitamento dos resíduos de couro. Porto Alegre: Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), 1982, 14p.
- 49-HOINACKI, E. Peles e couros: origens, defeitos e industrialização. 2.ed. Porto Alegre: Serviço Nacional de Aprendizagem, 1989, 391p.
- 50-HOINACKI, E. ; GUTHEIL, N. C. Peles e couros: origens, defeitos e industrialização. Porto Alegre: Fundação de Ciência Tecnologia - Novo Hamburgo: Centro Tecnológico de Couros Calçados e Afins, 1978, 264p.
- 51-HOINACKI, E. ; GRISON, E.; MELLO, J. A. B. Curso de tecnologia da borracha. Porto Alegre: Associação Brasileira de Química. 1984.
- 52-HOZAN, D.; NAKASHIRO, M. A study on utilization of buffing dust as a stuffing material for plastic molding goods, Hikaku Kagaku, Wakayama, v. 24, n. 4, p. 233-240, 1979.
- 53-ISHIHARA, N.; NAKASHIRO, M.; OKAMURA, H. Studies on the utilization of shaving dust as compound material composed of synthetic rubber and collagen. Hikaku Kagaku, Wakayama, v. 25, n. 2, p. 95-100, 1979.
- 54-ISHIHARA, N.; NAKASHIRO, M.; OKAMURA, H. Utilization of shaving dust preparation of compound material mixing with latex. Hikaku Kagaku, Wakayama, v. 26, n. 3, p. 135-141, 1980.

- 55-LEBLANC, J. L. - Rubber processing through rheology. In: Jett Arthur, Jr. Polymer for fiber and elastomers. Washington: ACS-American Chemical Society, 1984. cap. 11, p. 183-206.
- 56-LOLLAR, R. M. Chromium: a continuing concern. The Leather Manufacture, v. 104, n. 12, p. 19-24, 1986.
- 57-MANZO, G. ; FEDELE, G. ; SIMONCINI, A. Possibilidade de utilização da raspa pela adsorção de alguns produtos nas águas servidas do curtimento. Revista do Couro, Estância Velha, n. 72, p. 53-60, 1990.
- 58-MASCIA, L. Enhancement of filler / matriz adhesion In: THERMOPLASTICS MATERIALS ENGINEERING 2. ed. London: Elsevier, 1982, p. 105-109.
- 59-MENOUGH, J. Mineral filler: an old story. Rubber World, p. 12-13, Feb. 1987.
- 60-MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E COMÉRCIO (MIC) Curtume: aproveitamento dos sub-produtos. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial; Instituto Brasileiro do Couro, Calçados e Afins. 1974. 216p.
- 61-MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E COMÉRCIO (MIC) Curso básico em tecnologia da borracha: matérias primas. Brasília: Conselho Nacional da Borracha; Superintendência da Borracha - SUDHEVEA. 1990. 82p.
- 62-MURTY, V. M.; DE, S. K. Short jute fiber reinforced rubber composites. Rubber Chemistry and Technology, v. 55, p. 287-308, 1982.

- 63-MURTY, V. M. ; DE , S. K. Short fiber reinforced styrene-butadiene rubber. Journal of Applied Polymer Science, v. 29, p. 1355-1368, 1984.
- 64-NYHOLM, R. S. The aerial oxidation of trivalente chromium in aqueous solution. Journal Society Chemistry Industry, v. 66, p. 449-451, 1947.
- 65-NORDIO, E. Farellos de rebaixadeira não - curtidos: uma alternativa para sua diminuição e seu aproveitamento econômico. Revista do Couro, Estância Velha, n. 76, p. 33-37, 1991.
- 66-OKAMURA, H ; SHIRA, K. Utilization of chrome collagen fibers for parts of sound equipment. Journal of the American Leathers Chemists Association, Easton, Pa, v. 8, n. 11, p. 497-505, 1973.
- 67-OKAMURA, H ; SHIRA, K. Basic studies on the manufacture of leather board from chrome collagen fiber. Journal of the American Leathers Chemists Association, Easton, Pa. v. 67, p. 148-163, 1972.
- 68-PAPIRER, E. The effect of filler shape on mechanical properties of a reinforced vulcanizate: the SBR - ground asbestos system. Journal of Polymer Science, v. 21, p. 2833-2836, 1983.
- 69-REINFORCING filler: clays, silicas and silanes, cellulose, corn starch, rice husk ash and carbon black. Europe Rubber Journal, April 1975.
- 70-REIS, M. A.; BELEZA, V. Utilization of leather waste - animal feedstuff from chrome shavings: Part 1 - Pilot plant study. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, v.75, p. 15-19, 1989.

- 71-ROCHA, E. C. et al. Estabelecidos padrões de qualidade nos solados de borracha. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v. 1, p. 26-28, 1979.
- 72-RHODIA. Divisão de Química de Base Sílica precipitada na indústria da borracha São Paulo, 1990. 26p.
- 73-RODRIGUES, A. L. M. et al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume Trabalho apresentado no XXII CONGRESSO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, Porto Alegre, 1993. 2p.
- 74-RUPPENTHAL, L. Resíduos sólidos, problema mundial. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v.14, n.3, p. 40, 1992.
- 75-RUPPENTHAL, L.; FISH, J. Curtumes Gaúchos buscam solução para os resíduos sólidos. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v. 13, n. 22-26, out. 1991.
- 76-SELBACH, P.A. et al. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. Revista do Couro, Estância Velha, . 81 , p. 83-94, 1991.
- 77-SETUA, D.K.; DE, S.K. Short fiber reinforced natural rubber composites. Rubber Chemistry and Technology, v. 56, p.808-826, 1983.
- 78-SETUA, D. K.; DE, S. K. Short silk fiber reinforced polychloroprene rubber composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 29, p. 3097-3114, 1984.
- 79-SHEIR, L.L. Corrosion. New York: John-Wiley, v. 1, p. 25-27, 1963.

- 80-SHIVAS, S. A. J. The enviromental effects of chromium in tannery efluents. Jalca, Napoli, v. 73, p. 370-377, 1978.
- 81-SIMONINI, A et al. Utilizzo dei residui solidi conciati per materiali compositi: applicazione come componenti nelle mescole bituminose insonorizzanti, Cuio Pelli Materiali Concianti, Napoli, v. 59, n. 4, p. 671-680, 1983.
- 82-SIMONINI, A et al. Utilizzo dei residui solidi conciati per materiali compositi: applicazione come componenti nelle mescole per elastomeri, Cuio Pelli Materiali Concianti, Napoli, v. 59, n. 4, p. 653-670, 1983 .
- 83-SIMONINI, A et al. Utilizzo dei residui solidi conciati per materiali compositi: applicazione come componenti nelle paste meccaniche di cellulosa, Cuio Pelli Materiali Concianti, Napoli, v. 59, n. 4, p. 637-652, 1983.
- 84-SPRINGER, H . Aproveitamento econômico de resíduos industriais de indústrias de peles e couros, Estância Velha: Escola de Curtimento SENAI, 1981. 9 f. (F 0113).
- 85-SPRINGER, H. et al. The state of the art of tannery waste treatment in Brazil. In: CONGRESO DE LA IULTCS, 21., 1991, Barcelona v. 2, p. 674-687.
- 86-STEPHENS, H. L.; MURPHY, R. J.; REED, T. F. The use of starch as a reinforcing filler for rubber. Rubber World, p.77-81, Nov.1969
- 87-TEIXEIRA, R. Estudo sobre a utilização de serraçem de couro ao cromo na fabricação de artefatos. Porto Alegre: Dissertação de mestrado - PPGEEM / Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1985, 138p.

88-TEIXEIRA, R.; MELTZ, G.; SPRINGER, H. Aproveitamento racional da matéria prima em curtume: levantamento preliminar de perdas de substância dérmica, Revista do Couro, Estância Velha, p. 40-43, dez. 1991.

89-VALLET, G. Cuir synthétiques, cuirs artificiels et leurs applications, Informations Chimie, v.107, p.205-214, 1972.

90-VOET, A. Reinforcement of elastomers by filler: review of period 1967-1976, Journal of Polymer Science: macromolecular reviews, v. 15, p. 327-373, 1980.